

Gabriel Freire Sanzovo Fernandes

Estudo teórico de espectroscopia das moléculas diatômicas, AlC e GaC, e estudo de propriedades físico-químicas de *microclusters* de Al_nC, Al_nSi e Ga_nC, (n=1-7)

Gabriel Freire Sanzovo Fernandes

Estudo teórico de espectroscopia das moléculas diatômicas, AlC e GaC, e estudo de propriedades físico-químicas de *microclusters* de Al_nC , Al_nSi e Ga_nC , ($n=1-7$).

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado - ITA.

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão - ITA.

F363e

Fernandes, Gabriel Freire Sanzovo

Estudo teórico de espectroscopia das moléculas diatômicas, AlC e GaC, e estudo de propriedades físico-químicas de microclusters de Al_nC , Al_nSi e Ga_nC , ($n=1-7$) / Gabriel Freire Sanzovo Fernandes – Guaratinguetá, 2016.

101 f. : il.

Bibliografia: f. 96 - 98

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão

1. Espectroscopia molecular. 2. Moléculas. 3. Semicondutores dopados 4. Química quântica. I. Título

CDU 541.64

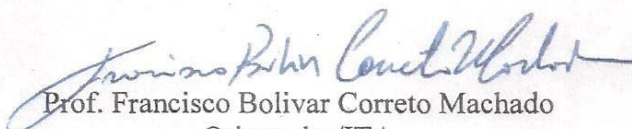
NOME COMPLETO Gabriel Freire Sanzovo Fernandes

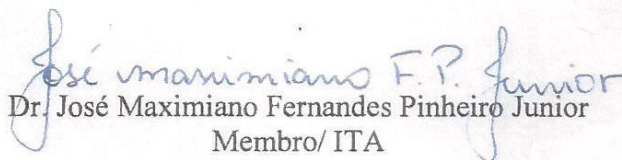
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM NOME DO CURSO


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Francisco Bolivar Correto Machado
Orientador/ITA


Dr. José Maximiano Fernandes Pinheiro Junior
Membro/ ITA


Dr. Orlando Roberto Neto
Membro Externo/ IEAv

Novembro e 2016

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu pai por sempre me incentivar e apoiar o meu interesse em ciências desde criança, a sempre estar me guiando na minha trajetória dentro da faculdade, sempre me orientando nas minhas decisões da vida e por ser ótimo pai que é.

À minha mãe por todas as broncas merecidas, apoio nas minhas decisões e por estar sempre ao meu lado me ajudando sobre situações que podem acontecer na vida.

Aos meus avós pelo todo carinho.

A minha família, meus tios, meus primos, minhas tias, minhas irmãs por sempre ter ótimos momentos quando estamos reunidos.

Aos meus orientadores Prof. Francisco e meu coorientador Prof. Luiz Fernando por todo o apoio e orientação durante a minha iniciação científica.

Ao meu grupo de pesquisa, ETER, pela amizade.

Aos meus amigos do apartamento por sempre proporcionar boas risadas durante o almoço e a janta.

A Teresa, minha namorada, por me aturar durante tanto tempo durante a graduação, por todo o carinho e broncas merecidas.

E agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de iniciação científica concedida durante os últimos dois anos da minha graduação e ao ITA pela oportunidade de realização de estágio de pesquisa.

Fernandes, G. F. S. **Estudo teórico de espectroscopia das moléculas diatômicas, AlC e GaC, e estudo de propriedades físico-químicas de *microclusters* de Al_nC, Al_nSi e Ga_nC, (n=1-7).** 016. 101 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

RESUMO

Este trabalho consiste em utilizar métodos da química quântica molecular para caracterizar pequenos aglomerados moleculares formados por átomos de alumínio e gálio e dopados com um átomo de carbono e um átomo de silício, Al_nC, Ga_nC e Al_nSi (n=1-7), com a finalidade de verificar se as regras de Hume-Rothery poderiam ser válidas para estes sistemas. Para o sistema mais simples, AlC e GaC, foram utilizados os métodos do campo auto-consistente multiconfiguracional num espaço ativo completo (CASSCF) e interação de configurações multireferencial (MRCI) para caracterizar tanto o estado fundamental, como vários estados excitados, incluindo àqueles ainda não caracterizados anteriormente na literatura. Estes métodos incluem tanto a correlação estática quando a correlação dinâmica e são os mais adequados para a caracterização de estados excitados e consequentemente para a determinação dos espectros eletrônicos e das probabilidades de transição radiativa destes estados. Os aglomerados Al_nC, Ga_nC e Al_nSi (n=1-7) foram caracterizados a teoria do funcional densidade (M06) com o conjunto de funções de base 6-311++G(3df,3pd), onde se buscou as conformações de mínimo de energia global, realizando otimizações de geometria a partir de diversas geometrias iniciais, levando em consideração as possíveis simetrias espaciais distintas, assim como diferentes multiplicidades de spin. Verificou-se que os confôrmeros de mais baixa energia apresentam alta simetria no caso dos aglomerados menores, (Al_nC, Ga_nC e Al_nSi (n < 5)), enquanto que os aglomerados maiores apresentam baixa simetria espacial, devido a uma reorganização dos átomos de alumínio ou do gálio ao redor do átomo de carbono, o qual possui todas as ligações saturadas. Em relação aos estados excitados dos aglomerados, verificou-se que os sistemas dopados apresentam oscilações devido a paridade do número de átomos da matriz, na energia de excitação muito maiores que nos aglomerados puros de alumínio e gálio, principalmente nos sistemas com poucos átomos. Enquanto que a dopagem com átomo de silício proporcionou uma relativa estabilização da energia de excitação como também aumento a energia de ligação dos aglomerados de alumínio puro.

PALAVRAS-CHAVE: espectroscopia. moléculas. *microclusters*. dopagem.

Fernandes, G. F. S. **Theoretical spectroscopy study of AlC and GaC, and study of physical-chemistry properties of microclusters Al_nC , Al_nSi and Ga_nC , ($n=1-7$).** 2016. 101 f. Graduate Work(Graduate in Material Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

ABSTRACT

This work involves using methods of molecular quantum chemistry to characterize small molecule agglomerates formed by aluminum atoms and gallium-doped with a carbon atom or a silicon atom, Al_nC , and Ga_nC and Al_nSi ($n = 1-7$), in which the purpose is to verify whether the Hume-Rothery rules could be valid for these systems. For the simplest system, AlC and GaC, the methods of multiconfiguration self-consistent field were used in a complete active space (CASSCF) and multireference configuration interaction (MRCI) to characterize both the ground state, as several excited states, including those still previously uncharacterized in the literature. These methods include both static correlation and dynamic correlation and are the most suitable methods for the characterization of excited states and thus for the determination of the electronic spectra and radiative transition probabilities of these states. The Al_nC agglomerates, and Ga_nC and Al_nSi ($n = 1-7$) were characterized using a *Hm-GGA* approximation of the density functional theory (M06) with the basis set of functions 6-311 ++ G (3df, 3pd), in which the search for the global minimum energy conformations was performed by geometry optimizations from various initial geometries, taking into account possible different spatial symmetries, as well as different spin multiplicities. It was found that the lowest energy conformers have high symmetry in the case of smaller agglomerates (Al_nC , Ga_nC and Al_nSi ($n < 5$)), whereas the larger agglomerates have low spatial symmetry due to a rearrangement of aluminum atoms, or gallium around the carbon atom, which has all unsaturated bonds. Regarding the excited states of the agglomerates, it was found that doped systems have oscillations due the parity of the number of matrix atoms, with much larger excitation energy in the pure agglomerates of aluminum and gallium, particularly for systems with few atoms. While doping with silicon atom provided some excitation energy of stabilization but also increase the binding energy of pure aluminum clusters.

KEYWORDS: spectroscopy. molecules. microclusters. doping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva de potencial eletrônico MRCI/aug-cc-pvQZ valence	18
Figura 2 . Curvas de potencial hipotéticas de três estados eletrônicos que passam por cruzamentos evitados, mostrando a mudança no caráter da função de onda de cada estado ao redor dos cruzamentos.....	20
Figura 3. Curva de potencial eletrônico com a inclusão de estados $^4\Pi$	21
Figura 4. Energia dos orbitais moleculares de fronteira CASSCF.....	22
Figura 5. Curva de potencial eletrônico com a inclusão dos orbitais σ e π , obtido através do método MRCI/aug-cc-pv5Z	23
Figura 6. Curvas de potencial eletrônico obtidas através do método MRCI/aug-cc-pv5Z para a molécula de AlC.....	24
Figura 7. Curvas de potencial eletrônico obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC	24
Figura 8. Curvas de momento de dipolo obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC	25
Figura 9. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC.....	27
Figura 10. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC.....	27
Figura 11. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC.....	27
Figura 12. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC.....	28
Figura 13. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC.....	28
Figura 14. Molécula de Al ₂ C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol ⁻¹). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.....	36

Figura 15. Molécula de Al_3C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu. 37

Figura 16. Molécula de Al_4C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu. 38

Figura 17. Molécula de Al_5C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu. 39

Figura 18. Molécula de Al_6C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu. 40

Figura 19. Molécula de Al_7C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu. 42

Figura 20. Energia relativa dos conformeros caracterizados de Al_nC , ($n=1-7$) de forma simplificada. 45

Figura 21. Comparação das bases atômicas em relação a energia de ligação relativa por átomos de alumínio obtidos através do método M06/6-311++G(3df, 3pd). 46

Figura 22. Comparação de energia relativa no efeito de dopagem do carbono nos *microclusters* de alumínio puro. 46

Figura 23. Comparação entre os métodos TD-DFT e HOMO-LUMO para os aglomerados Al_nC obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd). 50

Figura 24. Efeito da adição do carbono no cluster de alumínio na energia de excitação obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd) 51

Figura 25. Orbitais moleculares que participam da transição eletrônica dos aglomerados moleculares obtidos através do método TD- M06/6-311+G(3df,3pd). 52

Figura 26. Molécula de Al_2Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol ⁻¹). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	55
Figura 27. Molécula de Al_3Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol ⁻¹). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	56
Figura 28. Molécula de Al_4Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol ⁻¹). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	57
Figura 29. Molécula de Al_5Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol ⁻¹). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	59
Figura 30 . Molécula de Al_6Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol ⁻¹). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	60
Figura 31. Molécula de Al_7Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol ⁻¹). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	62
Figura 32. Energia relativa dos conformeros caracterizados de Al_nSi , (n=1-7) de forma simplificada	63
Figura 33. Energia de coesão relativa por átomos aglomerados de Al_n , Al_nC e Al_nSi .	64
Figura 34. Efeito da adição do carbono e do silício no cluster de alumínio na energia de excitação obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd)	67
Figura 35. Orbitais moleculares que participam da transição eletrônica dos aglomerados moleculares obtidos através do método TD- M06/6-311+G(3df,3pd).	68

Figura 36. Molécula de Ga_2C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	72
Figura 37. Molécula de Ga_3C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	73
Figura 38. Molécula de Ga_4C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	75
Figura 39. Molécula de Ga_5C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	76
Figura 40. Molécula de Ga_7C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	78
Figura 41. Molécula de Ga_7C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.	80
Figura 42. Energia relativa dos conformeros caracterizados de Ga_nC , ($n=1-7$) de forma simplificada.	84
Figura 43. Energia de coesão relativa por átomos aglomerados de Al_n , Al_nC , Al_nSi e Ga_nC	85
Figura 44. Efeito de dopagem nos <i>microclusters</i> da família 3A com elemento da família 4A obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd)	88
Figura 45. Orbitais moleculares que participam da transição eletrônica dos aglomerados moleculares obtidos através do método M06/TD-DFT/6-311+G(3df,3pd).	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estados eletrônicos moleculares para as moléculas AlC e GaC, nos primeiros canais de dissociação.	17
Tabela 2. Constantes moleculares dos estados eletrônicos referentes ao primeiro canal de dissociação da molécula AlC, obtido através do método MRCI/aug-cc-pv5Z.....	26
Tabela 3. Constantes moleculares dos estados eletrônicos referentes ao primeiro canal de dissociação da molécula GaC, obtido através do método MRCI/aug-cc-pv5Z.....	26
Tabela 4. Tabela de coeficiente de Einstein e tempo radiativo para as transições do primeiro canal da molécula de AlC, obtidos pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z.....	29
Tabela 5. Tabela de coeficiente de Einstein e tempo radiativo para as transições do primeiro canal da molécula de GaC, obtidos pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z.....	32
Tabela 6. Comparação entre o tamanho dos conjuntos de bases atômicas utilizadas no trabalho.....	34
Tabela 7. Comparação entre o método/base para a molécula diatômica AlC com alguns dados experimentais.....	35
Tabela 8. Comparativa entre os métodos TD-DFT e HOMO-LUMO em relação a energia de excitação dos aglomerados moleculares obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd) .	49
Tabela 9. Comparativa entre os métodos TD-DFT e HOMO-LUMO em relação a energia de excitação dos aglomerados moleculares obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd) .	65
Tabela 10. Comparativa entre os métodos TD-DFT e HOMO-LUMO em relação a energia de excitação dos aglomerados moleculares obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd) .	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – alumínio

Ga – gálio

Si – silício

C - carbono

MRCI – *multireference configuration iterations*

CASSCF – *complete active space self consistent field*

eV – elétron-volt

Hm-GGA – funcional meta-híbrido GGA

DFT – *density functional theory*

TD-DFT - *time dependent density functional theory*

u.a. - unidades atômicas

kcal.mol⁻¹ – kilocalorias por mol

HOMO - highest occupied molecular orbital

LUMO - lowest unoccupied molecular orbital

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	14
3	METODOLOGIA E DETALHES COMPUTACIONAIS	15
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
4.1	ESPECTROSCOPIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS, AlC E GaC	17
4.2	MICROCLUSTERS DE Al _n C	34
4.2.2	Caracterização dos confôrmeros	34
4.2.2	Energia de ligação relativa	46
4.2.3	Energia de excitação	47
4.3	MICROCLUSTERS DE Al _n Si	54
4.3.1.	Caracterização dos confôrmeros	54
4.3.2	Energia relativa de ligação	63
4.3.3	Energia de excitação	65
4.4	MICROCLUSTERS DE Ga _n C	71
4.4.1.	Caracterização dos confôrmeros	71
4.3.2	Energia relativa de ligação	84
4.4.3.	Energia de excitação	85
5	CONCLUSÕES	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1 INTRODUÇÃO

As propriedades de agregados (ou clusters) de metais contendo poucos átomos são significativamente diferentes daquelas do estado sólido (*bulk*), pois apresentam propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas com comportamento não monotônico e dependente do seu tamanho.¹ Agregados metálicos e materiais nano-estruturados, devido à baixadimensionalidade, apresentam potencial em aplicações tecnológicas como catalisadores e no desenvolvimento de novos materiais e dispositivos. Além da importância tecnológica e possíveis aplicações em várias áreas do conhecimento, o estudo de propriedades de aglomerados representa um grande desafio do ponto de vista acadêmico, pois aglomerados são a ponte entre estruturas moleculares e sistemas macroscópicos. Por exemplo, a redução do tamanho de um semicondutor para a escala de nanômetros, pode alterar suas propriedades físicas de maneira importante. Também, do ponto de vista teórico, a caracterização acurada de aglomerados exige metodologias adequadas, o que ainda hoje constitui-se como um grande desafio.

O sistema molecular mais simples formado pelos átomos de alumínio e carbono é a molécula diatômica AlC, que teve seu estado fundamental e alguns estados excitados caracterizados, tanto experimentalmente²⁻⁴ como teoricamente⁵⁻⁸. Os aglomerados de alumínio menores dopados por um átomo de carbono, neutros, receberam certa atenção, onde foram caracterizados, tanto experimentalmente como teoricamente⁹⁻¹⁵.

Para as moléculas diatômicas AlC e GaC, foi utilizada uma metodologia altamente correlacionada, capaz de descrever com acurácia o estado eletrônico fundamental e os primeiros estados excitados, obtendo constantes moleculares relativas aos estados eletrônicos completos. Em relação aos aglomerados moleculares, foram estudados os sistemas Al_nC , Al_nSi e Ga_nC , ($n=1-7$), utilizando aproximações da teoria do funcional densidade, a fim de verificar as mudanças na geometria e propriedades físico-químicas do estado fundamental destas espécies quando se altera os elementos da família 3A e 4A.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo determinar uma metodologia adequada para descrever a espectroscopia de moléculas diatômicas de caráter covalente/iônico, em específico, caracterizar os estados eletrônicos do primeiro canal de dissociação das moléculas AlC e GaC, obtendo as curvas de potencial eletrônico, momento de dipolo, momento de transição e constantes moleculares destes estados.

Em relação aos *microclusters*, o objetivo consiste em caracterizar os confôrmeros dos *microclusters* Al_nC , Al_nSi e Ga_nC , com $n=1-7$. A partir da caracterização dos confôrmeros, o estudo de estabilidade destes, além do estudo sobre a energia de excitação e de efeito de dopagem nos aglomerados de menor energia. E consistiu o objetivo do presente trabalho, a validade das regras de solução sólida de Hume-Rothery para estes *microclusters*.

3 METODOLOGIA E DETALHES COMPUTACIONAIS

A metodologia é apresentada em duas etapas: Primeiramente, a metodologia utilizada para a diatômica AlC e GaC, em seguida a metodologia utilizada para os aglomerados maiores Al_nC , Al_nSi e Ga_nC ($n = 2-7$). Para a molécula diatômica, a função de onda eletrônica dos estados moleculares foi calculada utilizando em uma primeira etapa o método do campo auto consistente no espaço ativo completo (*complete active space self-consistent field* - CASSCF)^{16,17}. A etapa (CASSCF) descreve adequadamente os orbitais moleculares em toda a curva de potencial, recuperando a chamada correlação estática, além de fornecer o conjunto de referências (configurações) mais importantes para cada estado, considerando cada simetria e multiplicidade distinta. A escolha do espaço ativo durante o método CASSCF utilizou-se o critério das energias dos orbitais moleculares na região de mínimo da curva de potencial. O próximo passo consiste em utilizar os orbitais moleculares e o espaço de referência obtidos pelo método (CASSCF) para gerar a função de onda final utilizando o método de interações de configurações de multireferência (*multireference configurations interaction* – MRCI)^{18,19}. Desta forma, tanto a correlação estática como a dinâmica são incluídas na função de onda final. As energias dos estados eletrônicos calculadas com o método (MRCI) são ainda corrigidas pelo procedimento de Davidson, que estima o efeito de excitações quádruplas (MRCI+Q)^{28,29}.

Para o cálculo de estrutura eletrônica utilizou-se o conjunto de funções de base de correlação-consistente polarizado de valência de qualidade *quadruple- ζ* incluindo funções difusas (aug-cc-pVQZ)³⁰ para ambos os átomos. Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o código MOLPRO²⁰. As energias vibro-rotacional e as funções de onda para o movimento radial são obtidas pela solução numérica da equação de Schrödinger para o movimento nuclear, como codificada pelo programa Intensity²¹. As constantes espectroscópicas são calculadas por ajustes de mínimos quadrados.

Os estados eletrônicos caracterizados para a molécula AlC e GaC foram obtidos utilizando-se as regras de Wigner – Witmer³¹, que correlacionam as possíveis simetrias espaciais e de spin dos estados eletrônicos moleculares, a partir dos estados eletrônicos atômicos nos canais de dissociação.

O primeiro canal de dissociação corresponde aos átomos no estado fundamental. Os estados eletrônicos correlacionados a esse canal são $^4\Sigma^+$, $(2)^4\Pi$, $^4\Delta$ e $(2)^4\Sigma^-$.

As curvas de potencial eletrônico foram obtidas calculando a função de onda MRCI/aug-cc-pVQZ para várias distâncias entre os átomos de alumínio/gálio e carbono, com uma densidade de pontos dependente da curvatura; regiões como o fundo do poço de potencial contam com um maior número de pontos, enquanto que a densidade de pontos na região do limite assintótico é baixa. A partir disso, foram tomados os valores esperados de cada estado eletrônico e entre estados eletrônicos diferentes, em especial os momentos de dipolo e do momento de transição.

Para os aglomerados, Al_nC , Al_nSi e Ga_nC ($n=2-7$), utilizou-se o método M06²², que é uma aproximação de categoria *H-mGGA* da teoria do funcional densidade (DFT), calibrada para sistemas tanto do grupo principal quanto de metais de transição para regiões do potencial de equilíbrio e fora do equilíbrio. É um método recomendado para cálculos em compostos organometálicos, inorganometálicos e para interações não covalentes. A busca do mínimo global foi realizada através da minimização de energia de diferentes conformers, que foram gerados através das diferentes possibilidades de simetria no espaço e as multiplicidades de spin para cada aglomerado a partir do estado fundamental do aglomerado de tamanho inferior. Assim, o crescimento do aglomerado foi realizado tomando como partida a molécula simples, $\text{AlC}/\text{AlSi}/\text{GaC}$, adicionando ao sistema um átomo de alumínio/gálio ao estado fundamental do aglomerado menor, considerando todas as possibilidades de multiplicidade de spin como as simetrias possíveis para cada aglomerado.

O método *DFT* busca determinar a estrutura eletrônica de um sistema químico baseado na distribuição espacial dos elétrons utilizando o teorema de Hohenberg e Kohn²³, que diz que dada uma função densidade eletrônica do sistema, a energia do estado fundamental é dada pelo mínimo variacional da energia como funcional da densidade de carga $\rho(r)$, ou seja, para cada função densidade de carga eletrônica, existe um valor de energia do sistema $E[\rho(r)]$ de correspondência biunívoca. A minimização do funcional $E[\rho(r)]$ resulta na energia mais baixa do sistema, ou seja, a energia do estado fundamental. Por isso, é necessária a escolha de um funcional que conecte corretamente a energia a densidade eletrônica, o qual em princípio não é conhecido.

As energias de excitação (E_{gap}) dos aglomerados Al_nC , Al_nSi e Ga_nC ($n=2-7$) foram calculadas pela diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO e também utilizando a metodologia TD-DFT^{24,25}. No caso da molécula diatômica, foi possível comparar os resultados de energia de excitação obtidos com o TD-DFT com os obtidos pelo método MRCI. Os cálculos de teoria do funcional densidade e de TD-DFT foram realizados utilizando o pacote computacional Gaussian G09²⁶.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia de moléculas diatômicas, AlC e GaC.

Cálculos preliminares e a literatura⁵⁻⁷ mostram que o estado fundamental tem simetria $^4\Sigma^-$, e sabendo que excitações eletrônicas por fótons conservam a multiplicidade de spin do sistema, os estados quarteto são os de maior interesse, pois são observados experimentalmente.

De acordo com as regras de Wigner - Witmer, os possíveis estados eletrônicos moleculares quartetos estão correlacionados com o primeiro e o quarto canal de dissociação, como mostrado na tabela 1. Os segundo e terceiro canais de dissociação envolvem o átomo de carbono excitado nos estados 1D_g e 1S_g , respectivamente. Como Al/Ga se encontra no estado fundamental (2P_u), estes canais de dissociação não resultam em estados eletrônicos de simetria de spin quarteto (apenas duplete), logo foram desconsiderados nas discussões subsequentes.

Tabela 1. Estados eletrônicos moleculares para as moléculas AlC e GaC, nos primeiros canais de dissociação.

Estados eletrônicos	Mult. de spin	Canal de dissociação	Energia (cm ⁻¹)
$^4\Sigma^+, (2)^4\Pi, ^4\Delta, (2)^4\Sigma^-$	Duplete, quarteto	C (3P_g) + Al/Ga(2P_u)	0,0
$^2\Sigma^+, (2)^2\Pi, ^2\Delta, (2)^2\Sigma^-$ $^4\Pi, ^4\Sigma^-$	Duplete, quarteto	C(3P_g) + Al/Ga(2S_g)	~25000

Fonte: Produção do próprio autor.

Para a determinação de uma metodologia capaz de caracterizar as moléculas diatômicas de caráter iônico/covalente, iremos partir da molécula de AlC para o primeiro canal de dissociação com foco nos estados quartetos.

É importante notar que o primeiro canal de dissociação que envolve o estado excitado do alumínio (4º canal), está relacionado à configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4s^1$ em favorecimento a excitações do tipo $3s \rightarrow 3p$, ou seja, um orbital extra do tipo s (simetria a_1 no grupo de ponto C_{2v}) deve ser incluído para descrever os estados associados a esse canal de dissociação.

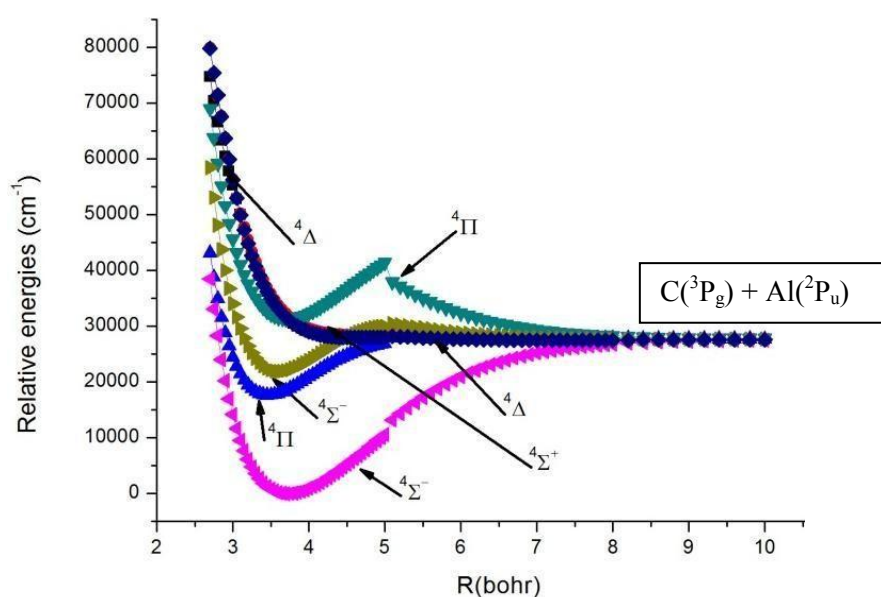
Para começar o desenvolvimento de uma metodologia capaz de descrever a espectroscopia das moléculas, pode-se considerar três possibilidades:

- 1) Modificar o espaço ativo; em relação ao espaço de valência
- 2) Modificar o número de estados; em relação aos estados previstos pelas regras de Wigner – Witmer.
- 3) Modificar a construção dos orbitais médios; sendo o padrão incluir todos os estados eletrônicos a serem caracterizados.

A primeira arquitetura da metodologia parte da forma mais simples: Hartree-Fock - apenas estado fundamental
 CASSCF(7e,8o) - primeiro canal de
 dissociação MRCI(7e,8o) - primeiro canal
 de dissociação

O conjunto de orbitais denominado *valence* são constituídos dos orbitais $2s^2 2p^2$ do carbono mais $3s^2 3p^1$ do alumínio, obtendo a seguinte curva de potencial eletrônico, totalizando um espaço ativo constituído de 7 elétrons e 8 orbitais(7e,8o).

Figura 1. Curva de potencial eletrônico MRCI/aug-cc-pvQZ valence da espécie AlC.



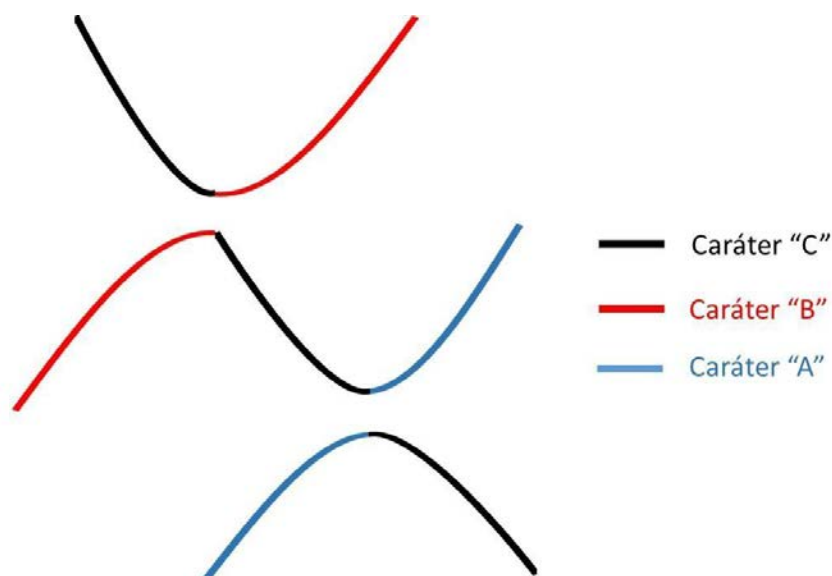
Fonte: Produção do próprio autor.

Na figura 1, nota-se que o segundo estado $^4\Pi$ apresenta um cruzamento evitado na região em torno de $R = 4,9 a_0$ devido ao estado $^4\Pi$ de maior energia que possui um caráter ligante cruzando os outros estados eletrônicos de $^4\Pi$ até os estados referentes ao primeiro canal de dissociação, indo da dissociação da molécula em direção ao poço, o estado $^4\Pi$ apresenta um caráter repulsivo que vai de encontro ao caráter ligante.

O cruzamento evitado é caracterizado por uma região da curva onde dois estados eletrônicos de mesma simetria e multiplicidade de spin se encontram, possuem a mesma energia. Porém do primeiro postulado da mecânica quântica, a função de onda é uma função matemática injetora logo dado a um valor no domínio só pode ter um valor na imagem.

A figura 2, apresenta um esquema para explicar esse efeito, utilizando um conjunto hipotético de três estados eletrônicos de mesma simetria e spin e que apresentam dois cruzamentos evitados entre eles. Nesse esquema, o caráter associado a cada estado é evidenciado por cores, onde se pode ver alteração no caráter após a passagem de um estado por um cruzamento evitado. Vale notar que aqui a palavra caráter da função de onda se refere as principais configurações eletrônicas, que por sua vez refletem as características do estado, como por exemplo, se este é um estado covalente ou iônico. Como se pode ver na figura 2, o segundo estado eletrônico hipotético apresenta os três tipos de caráter ao longo da curva, significando que os orbitais que descrevem este estado se modificam bruscamente nestes pontos. Perceba que, ao criarmos um conjunto de orbitais médios para descrever os três estados da figura 2, se não incluirmos o terceiro estado na média, então os orbitais que descrevem o segundo estado não poderão trocar de caráter com aqueles do terceiro estado, levando a uma descontinuidade na energia do segundo estado no ponto de cruzamento.

Figura 2 . Curvas de potencial hipotéticas de três estados eletrônicos que passam por cruzamentos evitados, mostrando a mudança no caráter da função de onda de cada estado ao redor dos cruzamentos.

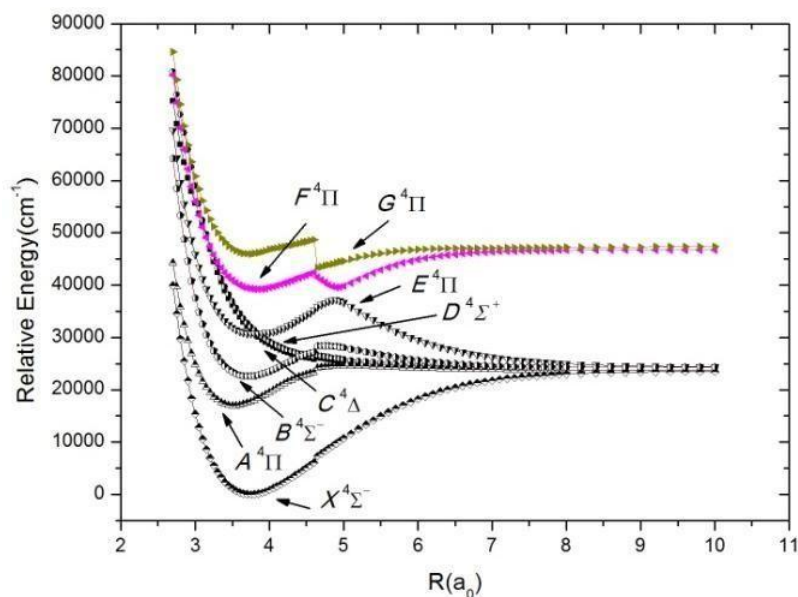


Fonte: Produção do próprio autor.

Dessa forma, para evitar descontinuidades na descrição dos estados envolvidos nos cruzamentos evitados temos três opções: Incluir todos os estados que participam dos vários cruzamentos relacionados a cada simetria, ou não incluir nos orbitais médios nenhum dos estados envolvidos nos cruzamentos evitados ou mudar o espaço ativo.

Primeiro, iremos analisar quais estados participam do cruzamento evitado, em seguida verificar se o espaço ativo está correto e se existem orbitais moleculares que podem ser incluídos no espaço ativo caso tenham energia próxima dos orbitais HOMO, e por fim, analisar a construção dos orbitais médios.

Figura 3. Curva de potencial eletrônico com a inclusão de estados $^4\Pi$ obtida através do método CASSCF-*valence+s/aug-cc-pVDZ*.

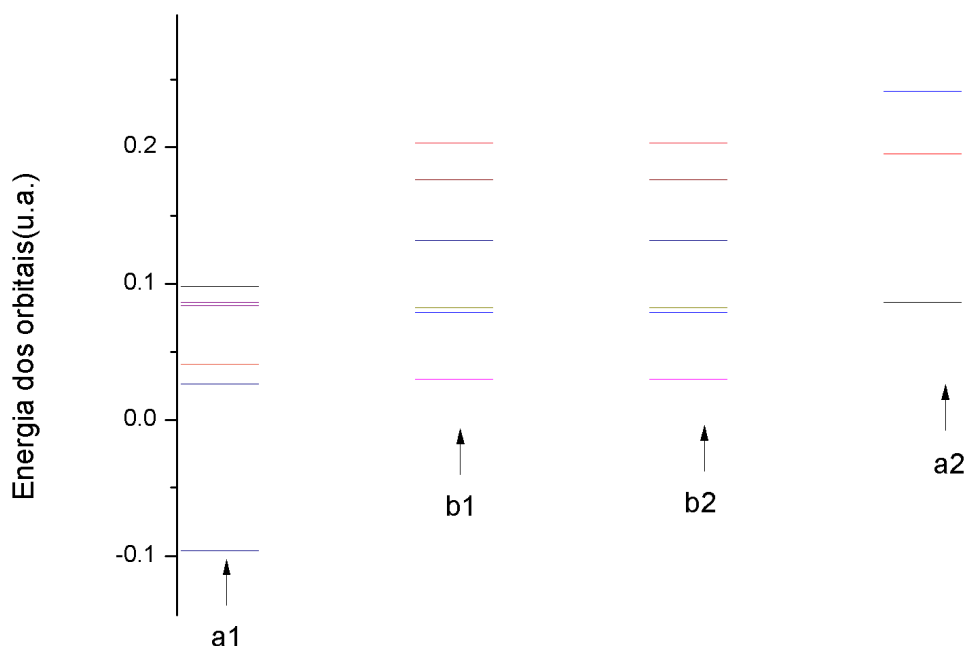


Fonte: Produção do próprio autor.

Através da figura 3 observa-se que a inclusão de mais estados $^4\Pi$ gera uma melhora na caracterização do estado $(E) ^4\Pi$, porém ocasiona uma propagação da descontinuidade para todos os estados eletrônicos de menor energia. Portanto, podemos incluir apenas um estado da simetria Π com multiplicidade quarteto, e se iremos incluir um estado que é pertencente ao quarto canal de dissociação é mais lógico incluir o quarto canal inteiro que é constituído de dois estados eletrônicos como informado na tabela 1. A nova arquitetura fica da seguinte forma.

Hartree-Fock - apenas estado fundamental
 CASSCF(7e,8o) - quarto canal de
 dissociação MRCI(7e,8o) - primeiro canal
 de dissociação

Mesmo com a inclusão dos estados pertencentes ao quarto canal a descontinuidade ainda ocorre nos estados de menor energia, portanto teríamos que analisar os níveis de energia dos orbitais.

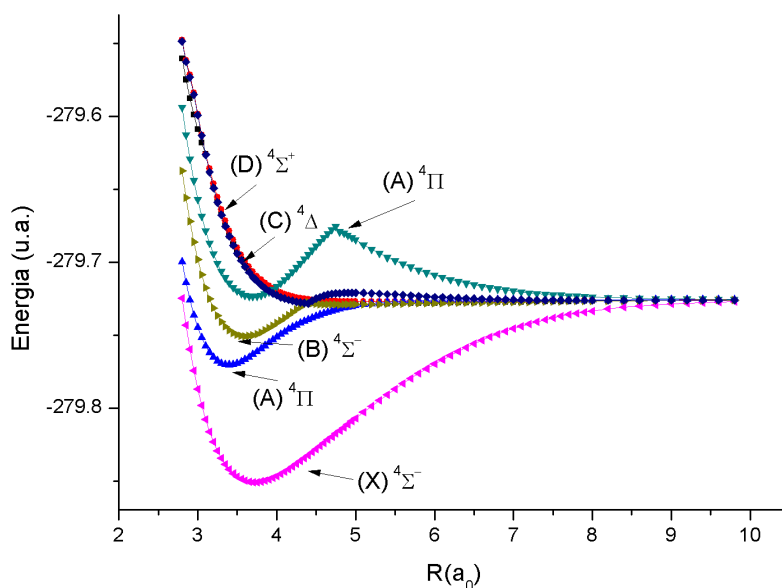
Figura 4. Energia dos orbitais moleculares de fronteira CASSCF.

Fonte: Produção do próprio autor.

Os orbitais moleculares estão descritos na simetria C_{2v} da teoria de ponto de grupo, logo temos os orbitais de simetria a1, b1, b2 e a2, onde temos que o orbital molecular σ corresponde ao orbital de simetria a1. Os orbitais moleculares π formado pelos orbitais b1 e b2, e o orbital molecular δ é uma combinação de 2a1 e a2. Na Figura 4 acima, são representadas as energias dos orbitais b1 e b2 virtuais, que são muito próximas ao orbital a1, que corresponde ao orbital atômico s do alumínio que deve ser adicionado ao espaço ativo para melhor descrição dos estados eletrônicos devido à excitação para o quarto canal de dissociação. Os orbitais b1 e b2 também devem ser adicionados, para buscar caracterizar estados com estes orbitais presentes na configuração eletrônica de um determinado estado eletrônico e também por possuírem energia próxima ao orbital a1, sua ausência podem gerar uma descontinuidade na curva de potencial eletrônico.

Desta forma, nossa estratégia consistiu em incluir no espaço ativo estes orbitais a1, b1 e b2 e as curvas de potencial dos estados eletrônicos calculadas com a inclusão destes orbitais estão presentes na figura 5.

Figura 5. Curva de potencial eletrônico com a inclusão dos orbitais σ e π para a molécula diatômica AIC, obtido através do método MRCI/aug-cc-pV5Z.



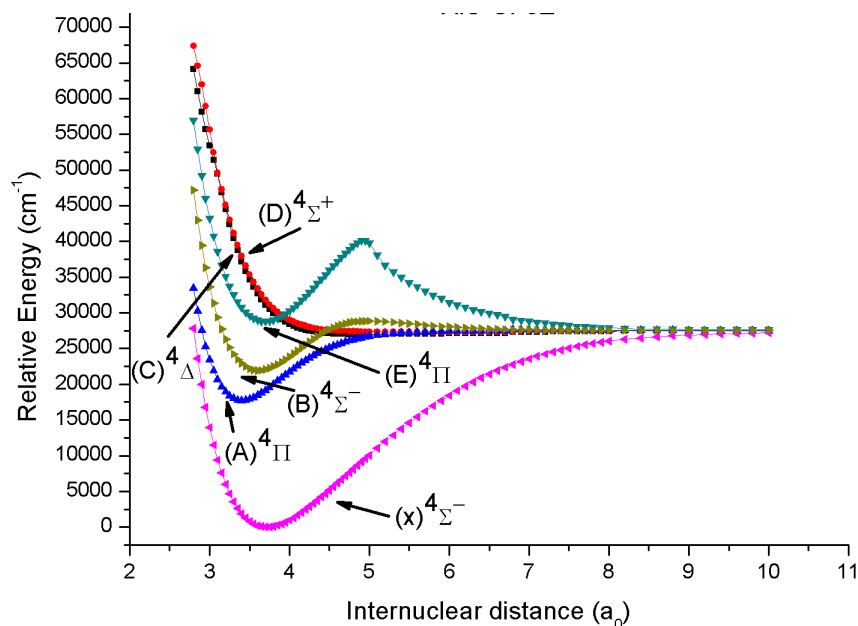
Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se na figura 5 que a descontinuidade no cruzamento evitado está bastante atenuada e não afeta os demais estados. Além disso, vale apontar que o método Hartree-Fock apresenta problemas para convergir quando indica-se que a função de onda possui multiplicidade de spin quarteto tendo uma quebra na simetria dos orbitais. Devido a este problema de convergência, a etapa Hartree-Fock foi retirada da metodologia, tornando a arquitetura do cálculo está apresentada abaixo, cujos resultados são apresentados na figura 5.

CASSCF- *valence*+*s*+*p*(7e,12o) - primeiro canal de
dissociação CASSCF- *valence*+*s*+*p* (7e,12o) - quarto canal de
dissociação MRCI- *valence*+*s*(7e,9o) - primeiro canal de
dissociação

A última modificação possível para caracterizar os estados eletrônicos referentes ao primeiro canal de dissociação é modificar os orbitais que participam da construção dos orbitais médios. Desta forma, foram selecionados todos os estados provenientes do quarto canal de dissociação mais o estado eletrônico (E) $^4\Pi$ atribuindo a eles uma contribuição igual a zero nos orbitais médios, obtendo a seguinte curva de potencial eletrônico.

Figura 6. Curvas de potencial eletrônico obtidas através do método MRCI/aug-cc-pV5Z para a molécula de AlC.



Fonte: Produção do próprio autor.

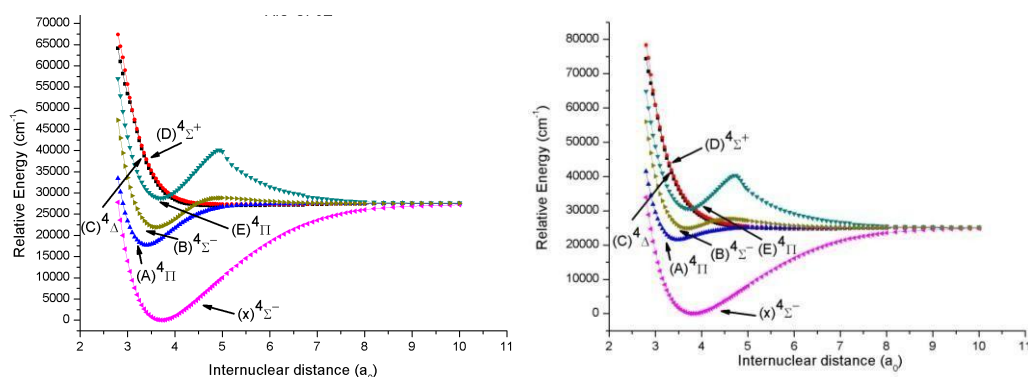
A metodologia final utilizada para obter a curva de potencial eletrônico, figura 6.

CASSCF - *valence+s+p* (7e,12o) - 1 Canal de dissociação.

CASSCF - *valence+s+p* (7e,12o) - 4 Canal de dissociação com *WEIGHT* igual a zero nos estados (2) $^4\Pi$ e (3) $^4\Pi$.

MRCI(7e,9o) - *valence+s* - 1 Canal de dissociação.

Com esta metodologia foi possível caracterizar os estados eletrônicos do primeiro canal de dissociação da molécula AlC e GaC, assim como obter as curvas de momento de dipolo, momento de transição e as constantes moleculares para ambas as moléculas.

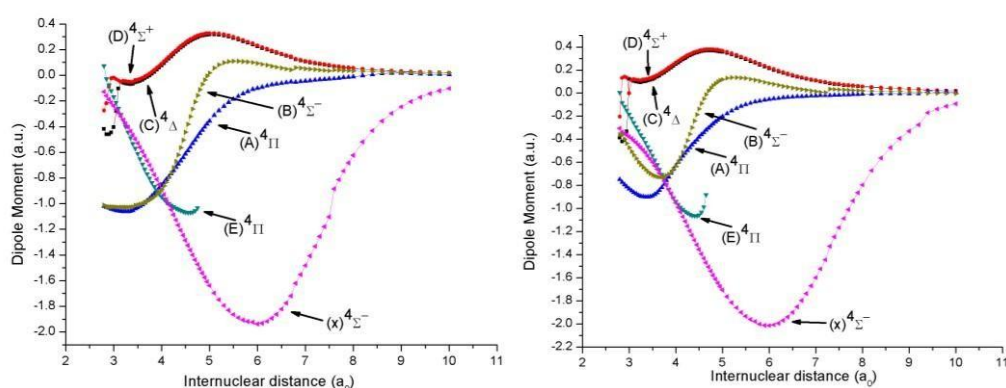


Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 7. Curvas de potencial eletrônico obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pV5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC.

Pela figura 7 é visível a diferença da largura do poço de potencial entre as duas moléculas, a molécula AlC apresenta um poço mais estreito que o GaC pois o alumínio realiza uma ligação mais forte com carbono do que o gálio, a largura do poço de potencial está relacionada com a força de ligação. Além disso, a ordem de energia dos estados eletrônicos se mantém a mesma para ambas as moléculas, porém a mudança de átomo na família 3A de alumínio para gálio faz com que os estados eletrônicos (A) $^4\Pi$ e (B) $^4\Sigma^-$ tenham um poço de potencial mais raso consequentemente possuem menos níveis vibracionais apresentando uma tendência em se tornarem estados repulsivos.

Figura 8. Curvas de momento de dipolo obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pV5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir do momento de dipolo pode-se avaliar a mudança do caráter de ligação das moléculas, portanto na figura 8 nota-se que entre $R = 3 - 5 a_0$ ambas as moléculas apresentam caráter iônico no estado fundamental, devido a linearidade da curva de momento de dipolo, e a quando $R > 5 a_0$ passam a ter um caráter covalente. Analisando a curva no limite assintótico, quando R tende ao infinito, o momento de dipolo é zero indicando que os átomos dissociado são espécies neutras.

Tabela 2. Constantes moleculares dos estados eletrônicos referentes ao primeiro canal de dissociação da molécula AlC, obtido através do método MRCI/aug-cc-pV5Z.

Estado Eletrônico	$R_e(a_0)$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e\chi_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e\gamma_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$D_0(\text{eV})$
(X) $4\Sigma^-$	3,712	660,08	6,58	0,25	0	3,35
Exp. ⁵	3,67	655				
Exp. ⁶		639,				
Teó. ⁷	3,738	629				
(A) 4Π	3,453	821,49	12,02	-0,19	17732	1,18
(B) $4\Sigma^-$	3,605	726,23	6,94	-0,22	21946	0,64
(C) 4Δ	5,019				27014	0,07
(D) $4\Sigma^+$	6,554				27303	0,03
(E) 4Π	3,745	715,20	2,71	-0,39	28809	0,46

Fonte: Produção do próprio autor.

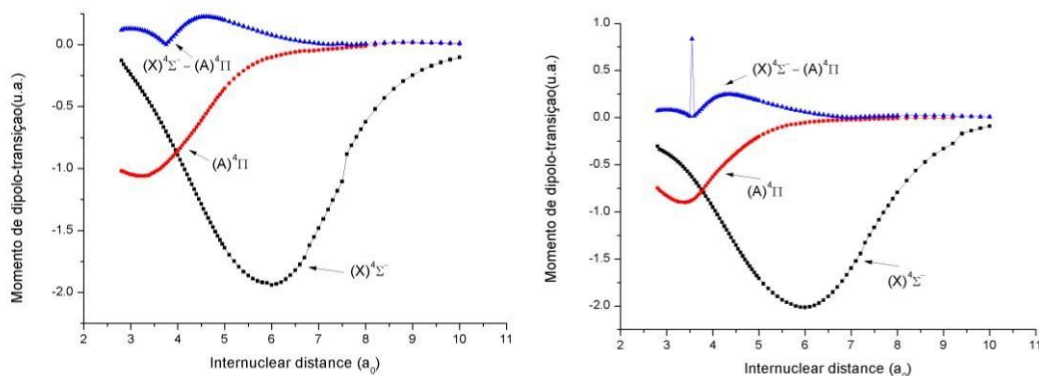
Tabela 3. Constantes moleculares dos estados eletrônicos referentes ao primeiro canal de dissociação da molécula GaC, obtido através do método MRCI/aug-cc-pv5Z.

Estado Eletrônico	$R_e(a_0)$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e\chi_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e\gamma_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$D_0(\text{eV})$
(X) $4\Sigma^-$	3.818	560,71	5,78	0,32	0	3,05
(A) 4Π	3.489	662,34	30,75	0,14	21577	0,39
(B) $4\Sigma^-$	3.699	594,83	13,93	-0,09	24890	0,05
(C) 4Δ	6.223				24708	0,04
(D) $4\Sigma^+$	6.607				24875	0,02
(E) 4Π	3.727	747,21	5,28	0,018	30570	-0,99

Fonte: Produção do próprio autor.

Através das tabela 2 e tabela 3, é possível ver o acréscimo no nível de energia dos estados eletrônicos quando troca-se o átomo de alumínio pelo de gálio e o alargamento do poço, a partir da constante molecular ω_e , em relação ao poço de potencial para todos os estado eletrônicos exceto o estado (E) 4Π , que nas duas moléculas o valor de ω_e são próximos.

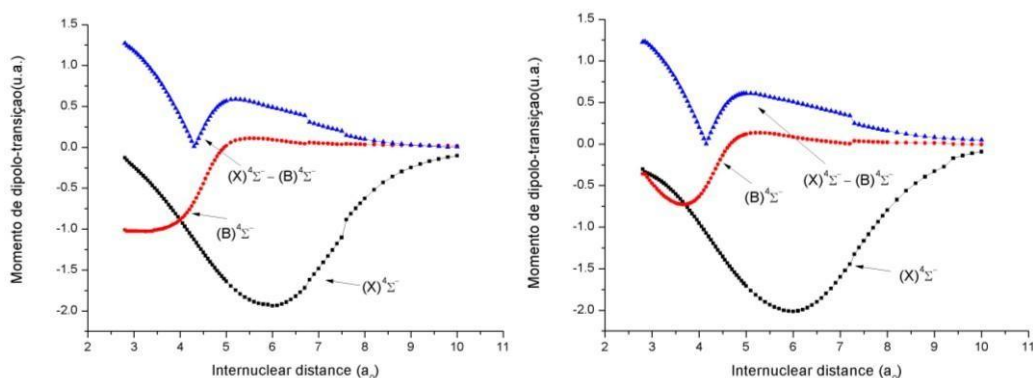
Figura 9. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pV5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC, para os estados $(X)^4\Sigma^-$ e $^4\Pi$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 10. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pV5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC, para os estados $(X)^4\Sigma^-$ e

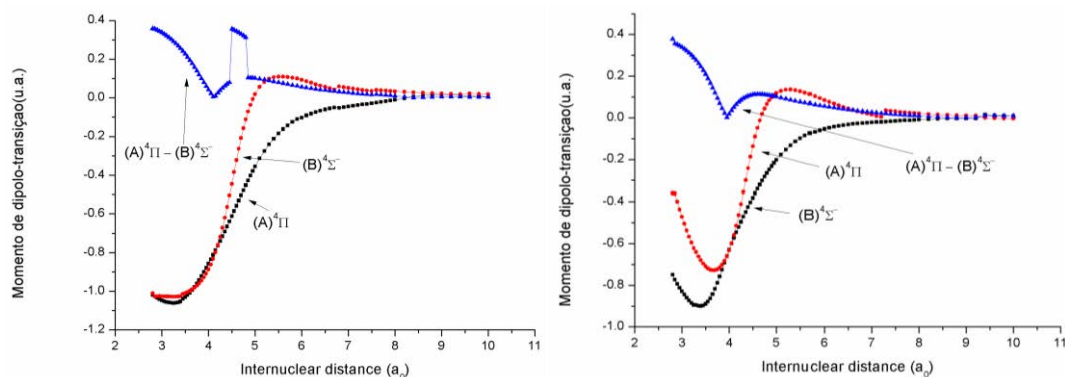
(A) $^4\Sigma^-$.



Fonte: Produção do próprio autor.

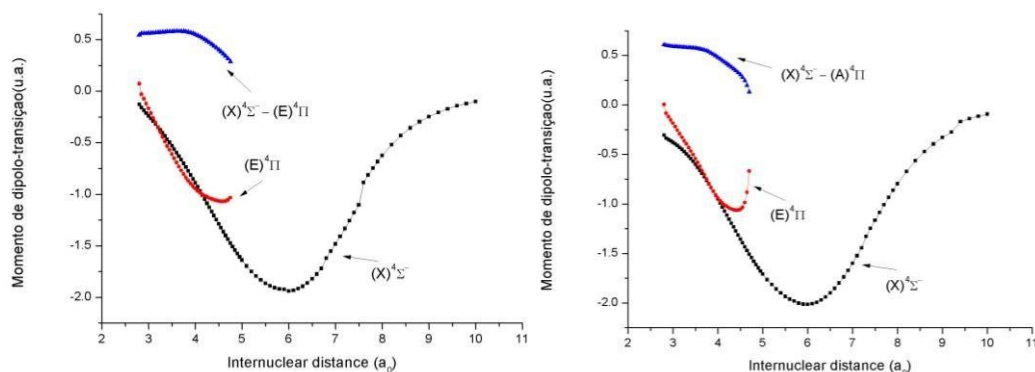
Figura 11. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pV5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC, para os estados $(A)^4\Pi$ e

(B) $^4\Sigma^-$.



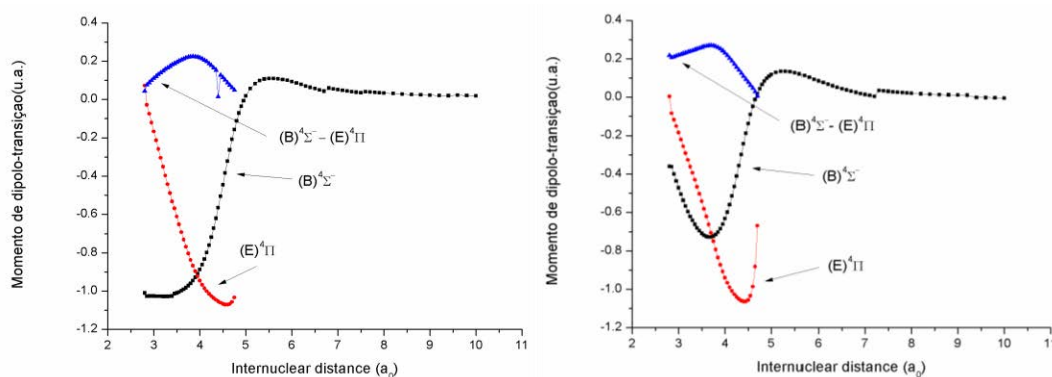
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 12. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pV5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC, para os estados $(X)^4\Sigma^-$ e $(E)^4\Pi$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 13. Curvas de momento de dipolo e momento de transição obtidas pelo método MRCI/aug-cc-pV5Z, a esquerda molécula AlC e a direita GaC, para os estados $(B)^4\Sigma^-$ e $(E)^4\Pi$.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir da figura 8 a figura 13, encontram-se as curvas de momento de transição entre os estados eletrônicos de interesse junto com o momento de transição dos estados eletrônicos envolvidos na transição. Note que em todas as curvas das moléculas, AlC e GaC, apresentam uma diferença no comportamento das curvas de momento de dipolo de cada estado eletrônico devido a diferença entre as forças de ligação Al-C e Ga-C. Nas transições que envolvem o estado eletrônico $(E)^4\Pi$, as curvas vão até o ponto do cruzamento evitado devido a troca de configuração a partir deste ponto.

Tabela 4. Tabela de coeficientes de Einstein e tempo radiativo para as transições do primeiro canal da molécula de AlC, obtidos pelo método MRCI/aug-cc-pV5Z.

Transição	v'	$A_{v'}$	$t_{v'}(s)$
$(X)^4\Sigma^--(A)^4\Pi$	0	$5,84 \times 10^4$	$1,71 \times 10^{-5}$
	1	$4,61 \times 10^4$	$2,17 \times 10^{-5}$
	2	$4,11 \times 10^4$	$2,43 \times 10^{-5}$
	3	$3,69 \times 10^4$	$2,71 \times 10^{-5}$
	4	$4,48 \times 10^4$	$2,23 \times 10^{-5}$
	5	$6,56 \times 10^4$	$1,52 \times 10^{-5}$
	6	$1,36 \times 10^5$	$7,37 \times 10^{-6}$
	7	$1,78 \times 10^5$	$5,62 \times 10^{-6}$
	8	$2,54 \times 10^5$	$3,94 \times 10^{-6}$
	9	$3,04 \times 10^5$	$3,29 \times 10^{-6}$
	10	$3,48 \times 10^5$	$2,87 \times 10^{-6}$
$(X)^4\Sigma^--(B)^4\Sigma^-$	0	$1,31 \times 10^7$	$7,62 \times 10^{-8}$
	1	$1,23 \times 10^7$	$8,14 \times 10^{-8}$
	2	$1,15 \times 10^7$	$8,70 \times 10^{-8}$
	3	$1,08 \times 10^7$	$9,28 \times 10^{-8}$
	4	$1,01 \times 10^7$	$9,94 \times 10^{-8}$
	5	$9,54 \times 10^6$	$1,05 \times 10^{-7}$
	6	$9,24 \times 10^6$	$1,08 \times 10^{-7}$
	7	$8,54 \times 10^6$	$1,17 \times 10^{-7}$

	8	$4,62 \times 10^6$	$2,16 \times 10^{-7}$
	9	$1,29 \times 10^6$	$7,73 \times 10^{-7}$
	10	$1,36 \times 10^7$	$7,35 \times 10^{-8}$
(A) $^4\Pi$ -(B) $^4\Sigma^-$	0	$4,38 \times 10^3$	$2,28 \times 10^{-4}$
	1	$5,54 \times 10^3$	$1,81 \times 10^{-4}$
	2	$6,62 \times 10^3$	$1,51 \times 10^{-4}$
	3	$7,73 \times 10^3$	$1,29 \times 10^{-4}$
	4	$8,64 \times 10^3$	$1,16 \times 10^{-4}$
	5	$9,23 \times 10^3$	$1,08 \times 10^{-4}$
	6	$9,93 \times 10^3$	$1,01 \times 10^{-4}$
	7	$1,02 \times 10^4$	$9,78 \times 10^{-5}$
	8	$1,08 \times 10^4$	$9,28 \times 10^{-5}$
	9	$1,15 \times 10^4$	$8,69 \times 10^{-5}$
	10	$3,41 \times 10^3$	$2,93 \times 10^{-4}$
(X) $^4\Sigma^-$ -(E) $^4\Pi$	0	$3,78 \times 10^6$	$2,64 \times 10^{-7}$
	1	$3,76 \times 10^6$	$2,66 \times 10^{-7}$
	2	$3,74 \times 10^6$	$2,68 \times 10^{-7}$
	3	$3,71 \times 10^6$	$2,70 \times 10^{-7}$
	4	$3,68 \times 10^6$	$2,72 \times 10^{-7}$
	5	$3,65 \times 10^6$	$2,74 \times 10^{-7}$
	6	$3,61 \times 10^6$	$2,77 \times 10^{-7}$

	7	$3,73 \times 10^6$	$2,68 \times 10^{-7}$
	8	$3,24 \times 10^6$	$3,09 \times 10^{-7}$
	9	$5,54 \times 10^6$	$1,81 \times 10^{-7}$
	10	$5,54 \times 10^6$	$1,81 \times 10^{-7}$
	11	$3,22 \times 10^5$	$3,11 \times 10^{-6}$
	12	$4,05 \times 10^5$	$2,47 \times 10^{-6}$
(B) $^4\Sigma^-$ -(E) $^4\Pi$	0	$2,71 \times 10^4$	$3,69 \times 10^{-5}$
	1	$2,71 \times 10^4$	$3,69 \times 10^{-5}$
	2	$2,71 \times 10^4$	$3,69 \times 10^{-5}$
	3	$2,70 \times 10^4$	$3,70 \times 10^{-5}$
	4	$2,70 \times 10^4$	$3,70 \times 10^{-5}$
	5	$2,69 \times 10^4$	$3,71 \times 10^{-5}$
	6	$2,73 \times 10^4$	$3,66 \times 10^{-5}$
	7	$2,34 \times 10^4$	$4,28 \times 10^{-5}$
	8	$2,81 \times 10^4$	$3,56 \times 10^{-5}$
	9	$1,16 \times 10^4$	$8,59 \times 10^{-5}$
	10	$1,16 \times 10^4$	$8,59 \times 10^{-5}$
	11	$1,58 \times 10^4$	$6,35 \times 10^{-5}$
	12	$2,57 \times 10^4$	$3,89 \times 10^{-5}$

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 5. Tabela de coeficientes de Einstein e tempo radiativo para as transições do primeiro canal da molécula de GaC, obtidos pelo método MRCI/aug-cc-pv5Z.

Transição	v'	$A_{v'}$	$t_{v'}(s)$
$(X)^4\Sigma^--(A)^4\Pi$	0	$1,62 \times 10^4$	$6,17 \times 10^{-5}$
	1	$9,41 \times 10^4$	$1,06 \times 10^{-5}$
	2	$2,87 \times 10^4$	$3,48 \times 10^{-6}$
	3	$4,86 \times 10^4$	$2,06 \times 10^{-6}$
	4	$6,45 \times 10^4$	$1,55 \times 10^{-6}$
	5	$7,84 \times 10^4$	$1,28 \times 10^{-6}$
	6	$8,62 \times 10^4$	$1,16 \times 10^{-6}$
$(X)^4\Sigma^--(B)^4\Sigma^-$	0	$9,59 \times 10^6$	$1,04 \times 10^{-7}$
	1	$8,55 \times 10^6$	$1,17 \times 10^{-7}$
	2	$7,66 \times 10^6$	$1,31 \times 10^{-7}$
	3	$7,00 \times 10^6$	$1,43 \times 10^{-7}$
	4	$6,34 \times 10^6$	$1,58 \times 10^{-7}$
$(A)^4\Pi-(B)^4\Sigma^-$	0	$7,31 \times 10^2$	$1,37 \times 10^{-3}$
	1	$1,51 \times 10^3$	$6,61 \times 10^{-4}$
	2	$2,03 \times 10^3$	$4,94 \times 10^{-4}$
	3	$2,65 \times 10^3$	$3,77 \times 10^{-4}$
	4	$2,71 \times 10^3$	$3,69 \times 10^{-4}$

(X) ⁴ Σ ⁻ -(E) ⁴ Π	0	1,73x10 ⁷	5,79x10 ⁻⁸
	1	1,70x10 ⁷	5,87x10 ⁻⁸
	2	1,68x10 ⁷	5,95x10 ⁻⁸
	3	1,66x10 ⁷	6,04x10 ⁻⁸
	4	1,64x10 ⁷	6,11x10 ⁻⁸
	5	1,81x10 ⁷	5,53x10 ⁻⁸
	6	1,78x10 ⁷	5,61x10 ⁻⁸
	7	6,47x10 ⁶	1,55x10 ⁻⁷
	8	7,01x10 ⁶	1,43x10 ⁻⁷
	9	4,19x10 ⁶	2,39x10 ⁻⁷
	10	4,68x10 ⁶	2,14x10 ⁻⁷
	11	4,58x10 ⁶	2,18x10 ⁻⁷
	12	1,89x10 ⁶	5,29x10 ⁻⁷
	13	2,09x10 ⁶	4,78x10 ⁻⁷
(B) ⁴ Σ ⁻ -(E) ⁴ Π	0	2,72x10 ⁴	3,68x10 ⁻⁵
	1	2,80x10 ⁴	3,57x10 ⁻⁵
	2	2,84x10 ⁴	3,52x10 ⁻⁵
	3	2,82x10 ⁴	3,55x10 ⁻⁵
	4	1,46x10 ⁴	6,83x10 ⁻⁵
	5	2,77x10 ³	3,61x10 ⁻⁴
	6	1,05x10 ³	9,52x10 ⁻⁴
	7	2,07x10 ³	4,84x10 ⁻⁴

8	$5,60 \times 10^3$	$1,79 \times 10^{-4}$
9	$5,62 \times 10^3$	$1,78 \times 10^{-4}$
10	$6,61 \times 10^2$	$1,51 \times 10^{-3}$
11	$1,04 \times 10^3$	$9,61 \times 10^{-4}$
12	$1,21 \times 10^3$	$8,29 \times 10^{-4}$
13	$1,30 \times 10^3$	$7,69 \times 10^{-4}$

Fonte: Produção do próprio autor.

4.2 MICROCLUSTERS DE Al_nC

4.2.1 Caracterização dos confôrmeros de menor energia

No estudo dos aglomerados foi utilizado o método M06 com dois conjuntos de funções de base. Nos aglomerados menores, Al_nC ($n=2-4$), utilizou-se a base atômica aug-cc-pvTZ e para os aglomerados maiores, Al_nC ($n=5-7$), utilizou-se a base atômica 6-311++G(3df,3pd), pois o custo computacional associado a obtenção dos aglomerados maiores com a base de Dunning (aug-cc-pvTZ) se mostrou muito elevado.

Tabela 6. Comparação entre o tamanho dos conjuntos de bases atômicas utilizadas no trabalho.

Átomo	6-311++G(3df,3pd)		aug-cc-pvTZ	
	primitivas	contraídas	primitivas	contraídas
C	(12s,6p,3d,1f)	[5s,4p,3d,1f]	(13s,8p,4d,2f)	[7s,6p,4d,2f]
Si	(14s,10p,3d,1f)	[7s,6p,3d,1f]	(18s,12p,5d,3f)	[8s,7p,5d,3f]
Al	(14s,10p,3d,1f)	[7s,6p,3d,1f]	(18s,12p,5d,3f)	[8s,7p,5d,3f]

É possível inferir sobre a qualidade dessa metodologia comparando os valores das constantes moleculares obtidas por este método, M06 com as duas bases apresentadas acima, com os resultados obtidos pelo método MRCI/aug-cc-pVQZ. Na tabela 7 abaixo, se encontram esses valores obtidos para o estado fundamental, onde se verifica que os resultados obtidos com o funcional densidade estão bem próximos dos valores experimentais existentes. Para a distância internuclear, que é uma propriedade no equilíbrio, os valores obtidos com o funcional M06 estão mais próximos do experimental.

No entanto, certamente a descrição fora do equilíbrio (constantes anarmônicas), assim como as constantes moleculares dos estados excitados são melhor descritas pelo método MRCI.

Tabela 7. Comparação entre o método/base para a molécula diatômica AlC com alguns dados experimentais.

Método/base	$R_e(a_0)$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
M06/6-			
311G++(3df,3pd)	3,684	645	3,70
M06/aug-cc-pVTZ	3,697	640	3,66
MRCI/aug-cc-pvQZ	3,722	655	3,37
Exp.A[2] ⁵	3,67	655	
Exp.B[4] ⁶		639,3	

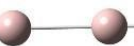
Fonte: Produção do próprio autor.

A seguir encontram-se as figura 14-19 para os aglomerados Al_nC ($n=2-7$). Esses gráficos mostram diferentes geometrias iniciais na busca do confôrmero de menor energia, considerando também diferentes multiplicidades de spin. Os valores entre parênteses se referem à diferença de energia (em kcal/mol) de um dado confôrmero em relação ao estado fundamental do aglomerado, e o asterisco significa que o confôrmero possui frequência imaginária (ou seja, é um ponto de sela). Algumas condições iniciais de simetrias espaciais/ multiplicidades de spin não apresentaram convergência, logo suas geometrias finais não estão incluídas e o espaço destinado a estes encontra-se em branco. Também encontram-se indicados alguns parâmetros geométricos para cada aglomerado.

Para os aglomerados Al_6C e Al_7C houveram dificuldades para adicionar um átomo de alumínio como foi feito para os aglomerados anteriores, portanto partiu-se de um cluster de alumínio Al_7 e Al_8 e substituiu-se um átomo de alumínio por um de carbono, para formar o Al_6C e Al_7C respectivamente. Para o Al_7C houve dificuldade em encontrar o confôrmero de menor energia. Assim, além de tentar várias possibilidades considerando substituições no cluster de Al_8 , partiu-se também do acréscimo de um átomo de alumínio a partir do Al_6C considerando dois confôrmeros deste, além de vários arranjos espaciais para a adsorção do alumínio.

Devido as simetrias presentes nos aglomerados menores, Al_nC ($n=2-4$), e por causa da hibridização do carbono conforme o aglomerado cresce, partindo do Al_2C para o Al_4C , serão discutidas em maior detalhe os confôrmeros de diferentes simetrias espaciais e de multiplicidade de spin para este conjunto de aglomerados pequenos (Al_2C - Al_4C).

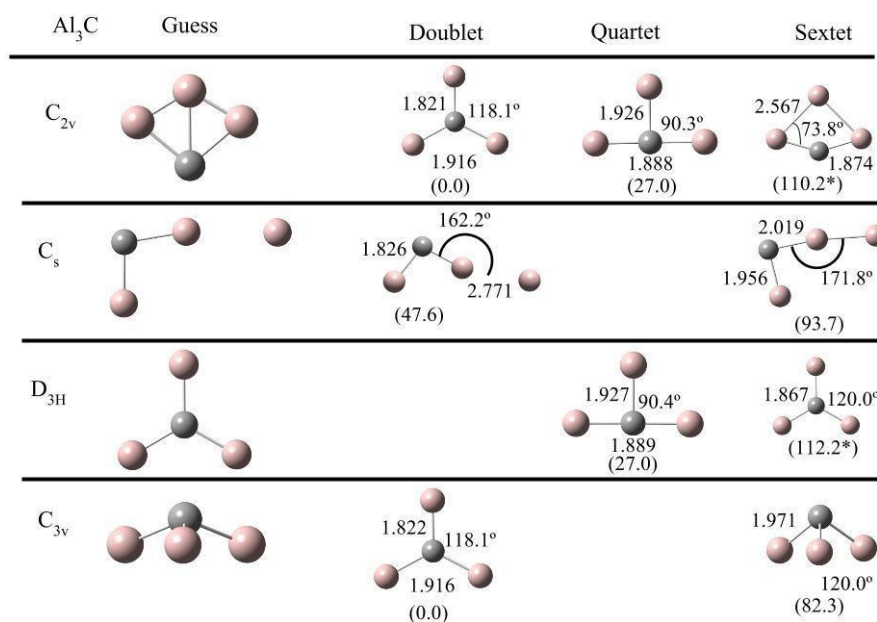
Figura 14. Confôrmeros da molécula de Al_2C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao confôrmero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam confôrmeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

Al_2C	Guess	Singlet	Triplet	Quintet
C_{2v}		1.818 97.5° (10.3)	1.8638 101.8° (0.0)	2.054 81.6° (35.8)
C_s		1.818 97.5° (10.3)	1.8639 101.7° (0.0)	2.054 81.6° (35.8)
D_{2H}		1.782 180.0° (15.0)	1.881 180.0° (1.7)	2.01 180.0° (51.1)
$\text{C}_{\infty v}$		2.608 180.0° (93.2)	2.683 180.0° (51.8)	2.713 180.0° (59.4)

Fonte: Produção do próprio autor.

No Al_2C , figura 14, nota-se que conforme a multiplicidade de spin muda do singlete em direção ao quinteto, ocorrem variações nas distâncias de ligação e no ângulo das ligações. Considerando as multiplicidades de spin, de forma geral, partindo do singlete para o tripleto há um acréscimo do comprimento e do ângulo de ligação por possuir um elétron desemparelhado nos orbitais mais externos, diminuindo a tensão da molécula e formando confôrmeros menos energéticos em relação aos confôrmeros com multiplicidade de spin singlete e quinteto. Na mudança de multiplicidade de spin de tripleto para o quinteto, há um aumento na distância de ligação e decréscimo no ângulo de ligação. Em relação as simetrias, observa-se que quando o carbono é colocado mais externamente, como no ponto de grupo $\text{C}_{\infty v}$, as energias são muito maiores quando comparadas a geometria com ponto de grupo D_{2H} , indicando que o átomo de carbono tende a organizar a estrutura ao seu redor. Além disso, ambas as geometrias iniciais com ponto de grupo C_s e C_{2v} convergem para o mesmo confôrmero, com geometria no ponto de grupo C_{2v} .

Figura 15. Confôrmers da molécula de Al_3C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao confôrmero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam confôrmeros com frequência imaginária, espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

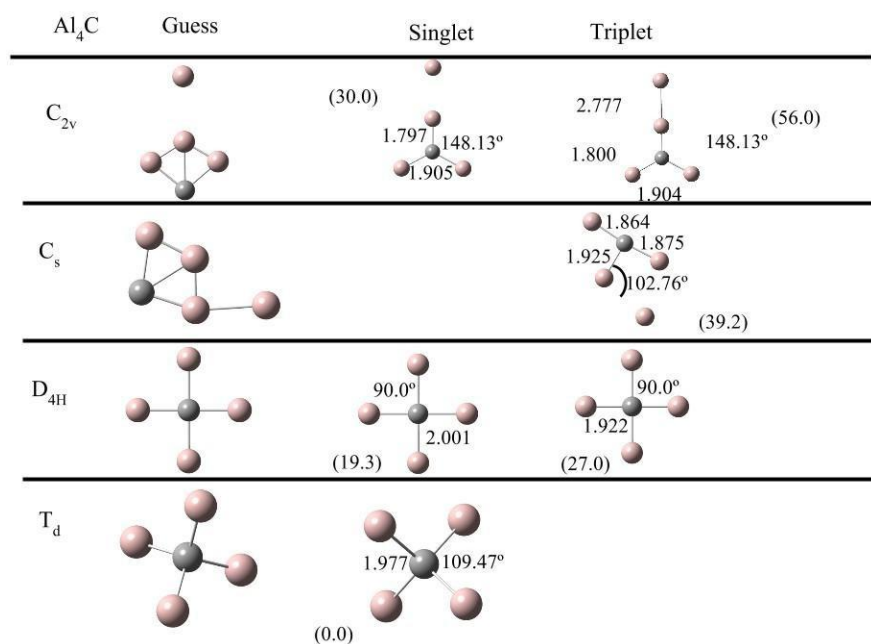


Fonte: Produção do próprio autor.

Como se pode ver na figura 15, no Al_3C comportamento apresentado em relação ao aumento da multiplicidade de spin é bastante direto, o aglomerado tende a ter menor energia nos confôrmeros de multiplicidade de spin mais baixa. Esse comportamento passa a ser observado nos aglomerados de tamanho superior (Al_nC , $n \geq 3$). De forma geral, os confôrmeros com maior multiplicidade de spin possuem menos elétrons em orbitais ligantes, possuindo, portanto, maior energia.

Com relação as diferentes geometrias, observa-se um comportamento análogo ao apresentado pelo Al_2C , onde neste caso, o confôrmero C_{3v} (tridimensional) convergiu para o confôrmero C_{2v} (planar, quase D_{3h}). Pode-se atribuir, de forma simplificada, que para o Al_3C essa mudança espacial ocorre devido ao carbono possuir a hibridização sp^2 , tendendo a formar ângulos de ligação em torno de 120° no plano. O único conformêro que converge para uma geometria tridimensional é o C_{3v} com multiplicidade de spin sexteto, possuindo energia relativa bastante superior, mesmo tendo ângulo de ligação de 120° , indicando atencência do átomo de carbono em coordenar os alumínioos.

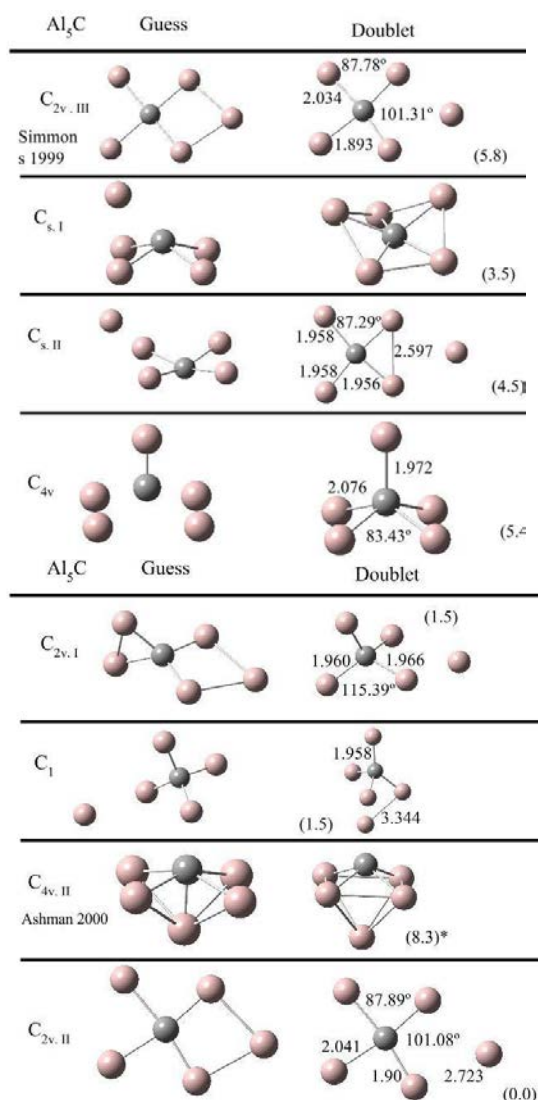
Figura 16. Confôrmers da molécula de Al_4C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao confômero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam confôrmers com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.



Fonte: Produção do próprio autor.

Continuando a discussão dos aglomerados menores, o Al_4C não apresenta muitas conformações energeticamente competitivas, no entanto como dito para os aglomerados menores, os confôrmers de menor multiplicidade de spin são energeticamente favoráveis. O confômero de menor energia apresenta geometria tetraédrica, no ponto de grupo T_d , novamente mostrando que a hibridização do carbono é muito importante para os aglomerados menores, pois neste confômero T o carbono possui a hibridização sp^3 formando ligações com ângulos de $109,47^\circ$, como na molécula de metano, CH_4 .

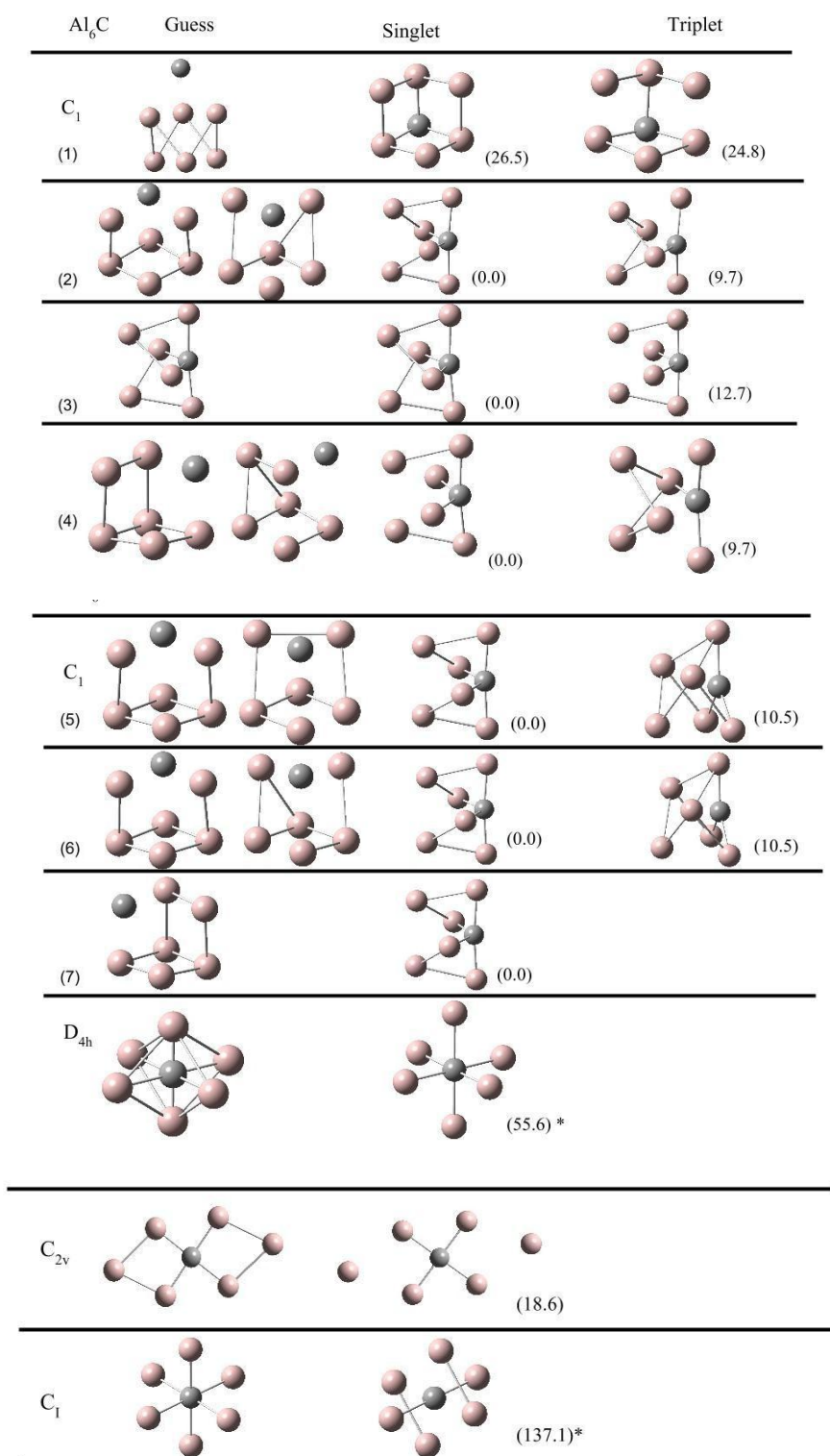
Figura 17. Confôrmeros da molécula de Al_5C obtidos através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao confôrmero de menor energia se encontra em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam confôrmeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.



Fonte: Produção do próprio autor.

Pode-se observar na figura 17 que o aglomerado Al_5C apresenta vários confôrmeros de alta simetria. No caso dos dois confôrmeros C_{4v} , nota-se que ambos apresentam energias superiores ao confôrmero de menor energia, além disso, um dos confôrmeros C_{4v} proposto na literatura [13] é um ponto de sela, ou seja, possui frequência imaginária. O confôrmero de menor energia possui a simetria no ponto de grupo C_{2v} , sendo obtido partindo do Al_4C com simetria D_{4h} , e adicionando um átomo de alumínio na bissetriz de um dos ângulos de ligação Al-C-Al.

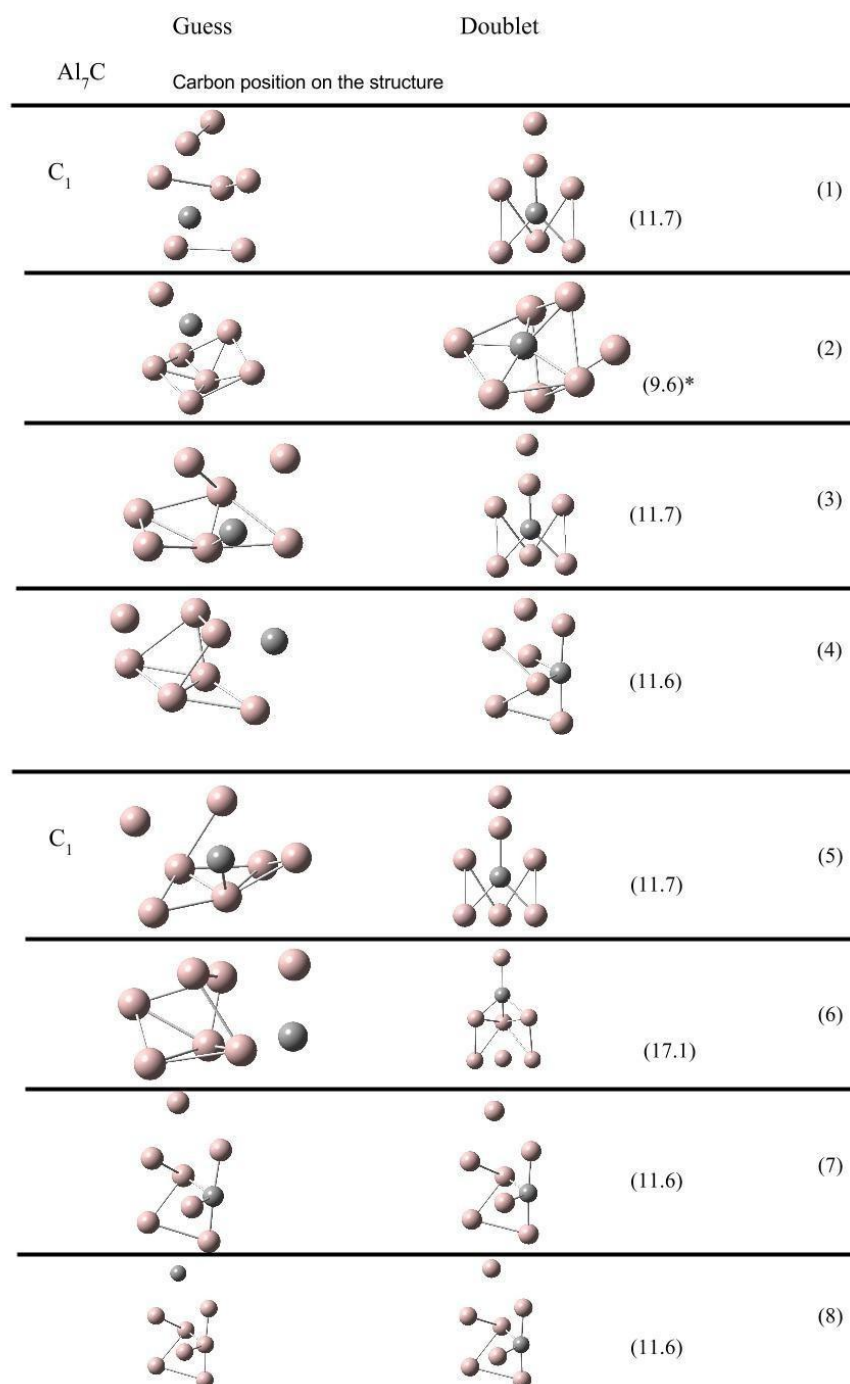
Figura 18. Molécula de Al_6C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

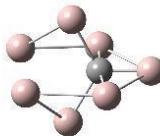
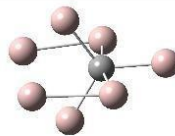
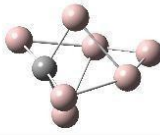
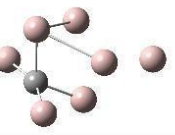
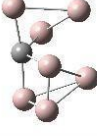
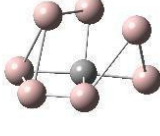
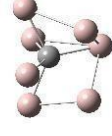
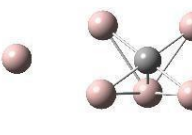
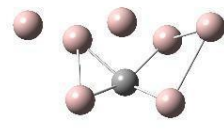
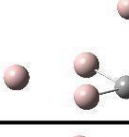
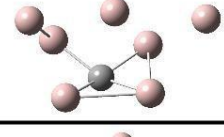
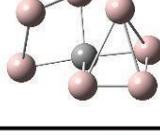
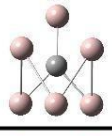
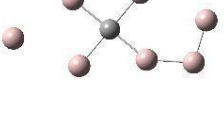
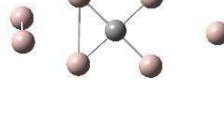
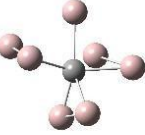
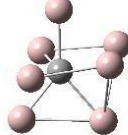
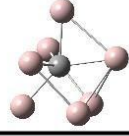
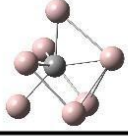
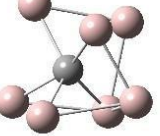
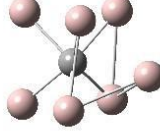


Fonte: Produção do próprio autor.

Como foi dito anteriormente, os aglomerados Al_6C e Al_7C foram obtidos partindo de aglomerados de alumínio, Al_7 e Al_8 , substituindo um átomo de alumínio por um de carbono. Esse procedimento foi utilizado devido ao grande número de possibilidades de geometrias iniciais para Al_nC quando se utiliza o procedimento de adição de um átomo de alumínio na estrutura de Al_{n-1}C . Como testar todas as geometrias com métodos de química quântica molecular torna-se inviável, corre-se o risco de ao selecionar algumas geometrias não se obtenha o mínimo global de energia. Dessa forma, utilizamos o procedimento de substituir um átomo de alumínio na estrutura Al_{n+1} para obter Al_nC como forma complementar de se obter o confôrmero de menor energia. Na figura 18, nota-se que ao substituir um átomo de carbono no Al_7 , este rearranja espacialmente os átomos de alumínio ao seu redor favorecendo uma estrutura com orbitais similares aos observados numa hibridização sp^3 . É interessante notar que o confôrmero de menor energia do Al_6C pode ser relacionado ao aglomerado Al_5C no confôrmero C_1 com a adição de um átomo de alumínio.

Figura 19. Molécula de Al_7C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.



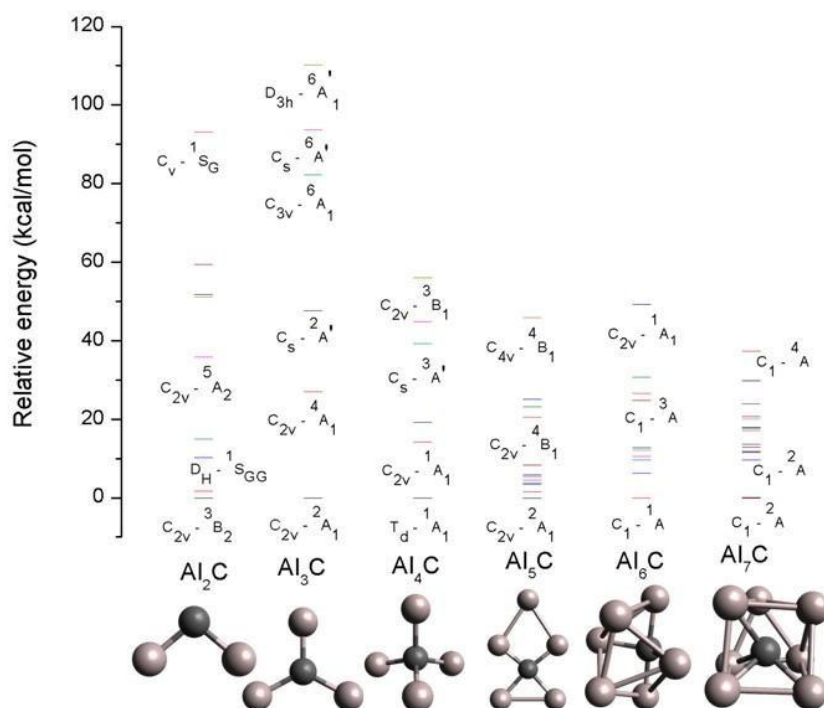
C_1			(13.7) *
$C_{1,II}$			(17.7)
$C_{1,III}$			(11.7)
$C_{1,IV}$			(0.1) *
C_s			(17.9) *
$C_{1,V}$			(17.8)
$C_{1,VI}$			(29.8)
$C_{1,VII}$			(29.8)
$C_{1,VIII}$			(0.1) *
$C_{1,IX}$			(0.1) *
$C_{1,X}$			(0.0)

Fonte: Produção do próprio autor.

O confôrmere de menor energia do aglomerado Al_7C foi estudado teoricamente [13], mostrando que o átomo de carbono se encontra no meio do arranjo espacial, cercado por átomos de alumínio. Para conseguir obter este arranjo espacial e outros possíveis confôrmers, partiu-se de várias geometrias iniciais, em específico, do aglomerado de Al_8 (substituindo um átomo de Al por C), e dos confôrmers C_{2v} e C_1 do aglomerado de Al_6C (adicionando um átomo de alumínio). Em todos os casos foi variada a posição em que o átomo de carbono poderia entrar na estrutura. Na figura 19, observa-se que para a tentativa $\text{C}_{1,\text{IV}}$ (o subscrito IV utilizado aqui representa uma quarta possibilidade de geometria de simetria C_1 , não tendo nenhum significado relacionado ao grupo de ponto em si), o átomo de carbono se encontra no meio da estrutura, porém é um confôrmere de transição por possuir frequência imaginária, embora seja energeticamente quase degenerado ao confôrmere de menor energia (diferença de 0,1 kcal/mol), indicando que o carbono estaria no meio do arranjo espacial com os átomos de alumínio em volta. Esse confôrmere de transição foi encontrado partindo de três diferentes geometrias iniciais. Na geometria inicial X (no ponto de grupo C_1), obteve-se o confôrmere de menor energia, onde o carbono encontra-se no meio do arranjo espacial. Isso indica que para aglomerados de Al_nC com um número de átomos de alumínio superior a 7, o carbono vai se encontrar rodeado por átomos de alumínio no confôrmere de mais baixa energia.

Na figura 23, a seguir demonstra-se de forma simplificada todas as figuras dos *microcluster* conforme a sua simetria e energia em kcal/mol relativa ao estado fundamental.

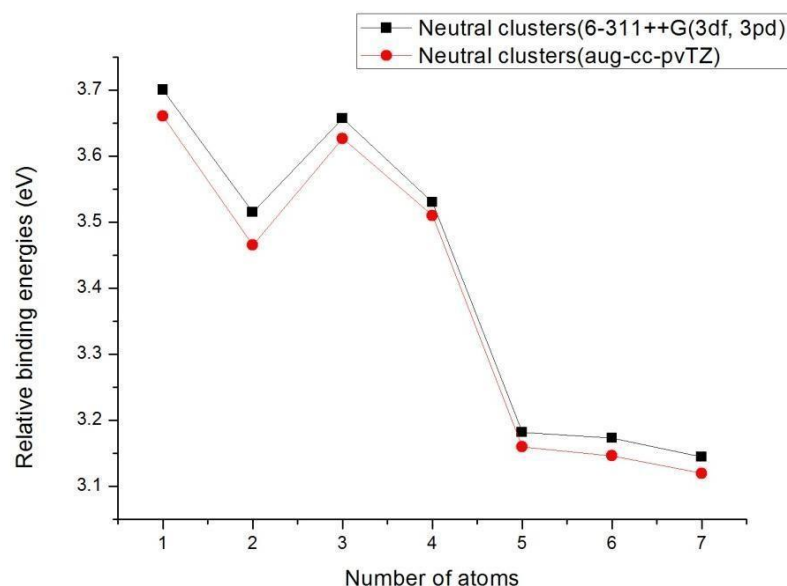
Figura 20. Diagrama de energias relativas dos conformêros de Al_nC , ($n=1-7$) caracterizados. As figuras abaixo de cada sistema representam a geometria do conformêro de energia mais baixa.



Fonte: Produção do próprio autor.

Como houve uma mudança de base durante o estudo dos aglomerados, é viável uma análise comparativa entre os resultados obtidos com as bases aug-cc-pvTZ e 6-311++G(3df,3pd), através da energia de ligação relativa definida como a diferença de energia do *microcluster* em relação a energia dos átomos dividido pelo número de átomos do *microcluster*, pelo número de átomos de alumínio no aglomerado, figura 21.

Figura 21. Comparação das bases atômicas em relação a energia de ligação relativa por átomos de alumínio obtidos através do método M06/6-311++G(3df, 3pd).

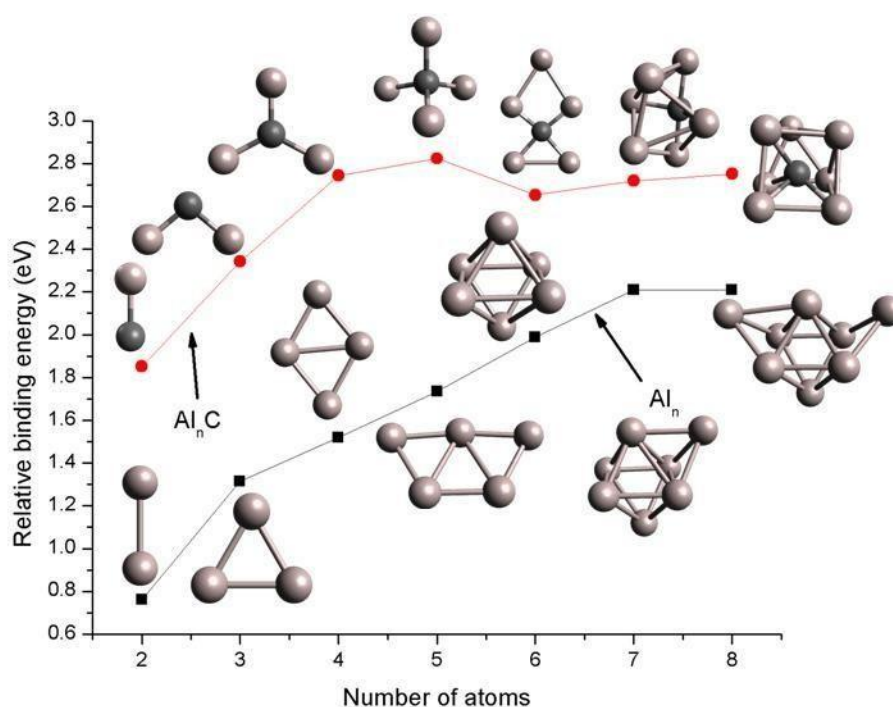


Fonte: Produção do próprio autor.

Na figura 21, nota-se que a mudança feita nas bases para se estudar os aglomerados maiores é viável pois a diferença de energia relativa entre as bases é da ordem de 0,02 eV, o mais importante é que a diferença é quase constante. A partir desta análise comparativa entre os dois conjuntos bases foi decidido utilizar o conjunto base 6-311++G(3df,3pd) para os outros sistemas.

4.2.2 Energia de ligação relativa

Figura 22. Energia de ligação relativa por átomos aglomerados de Al_n , Al_nC .



Fonte: Produção do próprio autor.

Na figura 22, pode-se notar uma variação na energia de ligação relativa por átomos nos aglomerados Al_nC menores conforme a hibridização do carbono muda, até alcançar uma hibridização análoga a sp^3 . Dessa forma, nota-se que quando os orbitais do carbono se saturam, ou seja, quando o aglomerado possui quatro átomos de alumínio adjacentes, há um decaimento da energia de ligação relativa a partir de $n > 4$, pois quem passa a contribuir para a energia relativa de ligação são essencialmente os átomos de alumínio adicionados no aglomerado, convergindo para um patamar quase constante na energia de ligação relativa para os aglomerados maiores.

Além disso, a dopagem do carbono no *microcluster* de Al_n gera um aumento de energia em torno de 1eV na energia de ligação relativa dos aglomerados menores. Conforme o *microcluster* cresce esta diferença tende a diminuir, como esperado. O acréscimo na energia de ligação ocorre pela diferença de eletronegatividade entre o átomo de carbono e alumínio, onde o átomo de carbono inserido realiza ligações mais fortes com os alumínio que se encontram ao seu redor.

4.2.3 Energia de excitação

As energias de excitações dos aglomerados Al_nC foram obtidas utilizando a diferença de energia HOMO-LUMO, que é uma estimativa grosseira pois os orbitais de Kohn-Sham não possuem significado físico, e também calculadas por TD-DFT, dentro da aproximação M06 e com o conjunto de funções de base 6-311++G(3df,3pd). Para efeito de comparação, os cálculos de energia de excitação também foram realizados para os aglomerados de alumínio puro (Al_n), sendo então possível estudar a influência do carbono como dopante nesses *microclusters*. Esses dados se encontram coletados na tabela 8 a seguir. Assim como no método MRCI, o método TD-DFT também realiza excitações no conjunto de orbitais disponíveis. Além de outras diferenças mais fundamentais entre as metodologias, o método MRCI calcula a diferença de energia entre os estados eletrônicos nos seus pontos de mínimo, logo a energia de excitação é chamada adiabática. No método TD-DFT faz excitações na geometria otimizada para o estado fundamental, logo as energias de excitação são verticais. No caso da molécula AlC e utilizando o método MRCI, a energia de excitação adiabática para o primeiro estado excitado ($^4\Pi$) é de 17766 cm^{-1} (2,20 eV), enquanto que a excitação vertical para esse mesmo estado é de 19296 cm^{-1} (2,40 eV). Esse resultado é bem próximo ao obtido para a excitação vertical usando TD-M06, igual a 21454 cm^{-1} (2,66 eV), ou seja, uma diferença de 11%. A diferença de energia entre os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) é de 3,61 eV, representando um erro em relação ao resultado MRCI de 50%. De forma geral, a diferença HOMO-LUMO superestima a energia de excitação vertical para do

microcluster de Al_nC , embora as tendências sejam qualitativamente corretas, em especial para os sistemas neutros.

Tabela 8. Comparativa entre os métodos TD-DFT e HOMO-LUMO em relação a energia de excitação dos aglomerados moleculares obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd) .

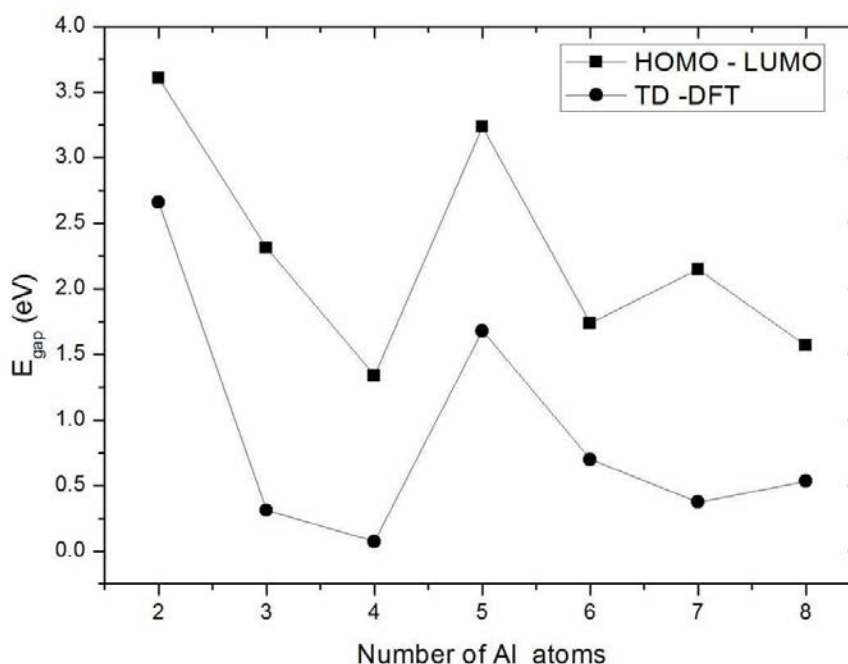
N (nº de átomos)	Aglomerado	λ (nm)	TDDFT (eV)	% (contribui ção dos orbitais)	Orbitais	HOMO-LUMO (eV)
2	AlC	466	2,66	65	HOMO-2 - LUMO+1	3,61
	Al ₂	10884	0,11	49	HOMO-1 - LUMO+5	1,40
3	Al ₂ C	3992	0,31	97	HOMO-LUMO	2,31
	Al ₃	3952	0,31	100	HOMO-LUMO	1,73
4	Al ₃ C	1415	0,07	99	HOMO-2 - LUMO	1,34
	Al ₄	33542	0,04	99	HOMO-1 - LUMO	1,51
5	Al ₄ C	737	1,68	18	HOMO-1 - LUMO+1	3,23
	Al ₅	2215	0,56	94	HOMO-1 - LUMO	1,64
6	Al ₅ C	1772	0,70	98	HOMO-LUMO+1	1,74
	Al ₆	3783	0,33	100	HOMO-1 - LUMO	1,61
7	Al ₆ C	3324	0,37	57	HOMO-LUMO	2,15
	Al ₇	854	0,85	95	HOMO - LUMO+1	1,68
8	Al ₇ C	2327	0,53	99	HOMO-LUMO	1,56

Al_8	2119	0,58	60	HOMO-1 - LUMO+1	1,63
--------	------	------	----	-----------------	------

Fonte: Produção do próprio autor.

A seguir comparamos para todos os aglomerados estudados: O efeito dos dois métodos utilizados para calcular a energia de excitação (figura 23) e o efeito do carbono como dopante (figura 24).

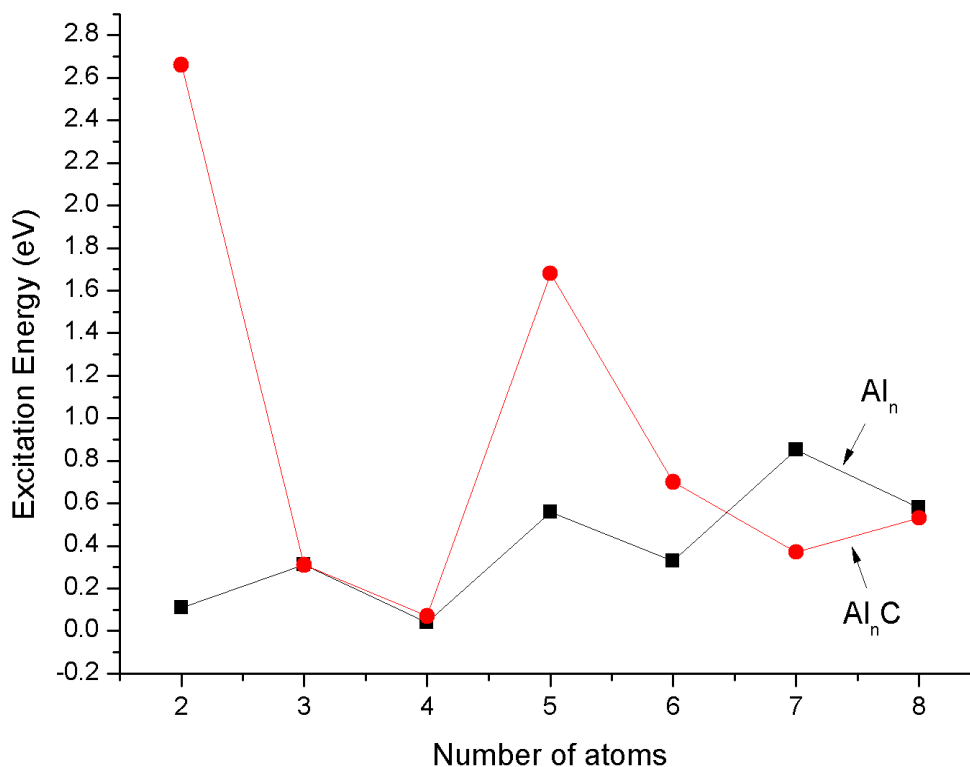
Figura 23. Comparação entre os métodos TD-DFT e HOMO-LUMO para os aglomerados Al_nC obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd).



Fonte: Produção do próprio autor.

Na figura 23, nota-se que o método TD-M06 apresenta valores menores que o HOMO-LUMO para toda a série Al_nC . Como pudemos comparar os valores com os obtidos pelo método MRCI para a diatômica, espera-se que os resultados TD-DFT sejam mais acurados também para o restante da série. Sendo assim, o efeito da dopagem do carbono no *cluster* de alumínio puro será estudado através das energias de excitação obtidas pelo método TD-M06, os quais os resultados são mostrados na figura 24 a seguir.

Figura 24. Análise preliminar da primeira energia de excitação em relação a dopagem, obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd).

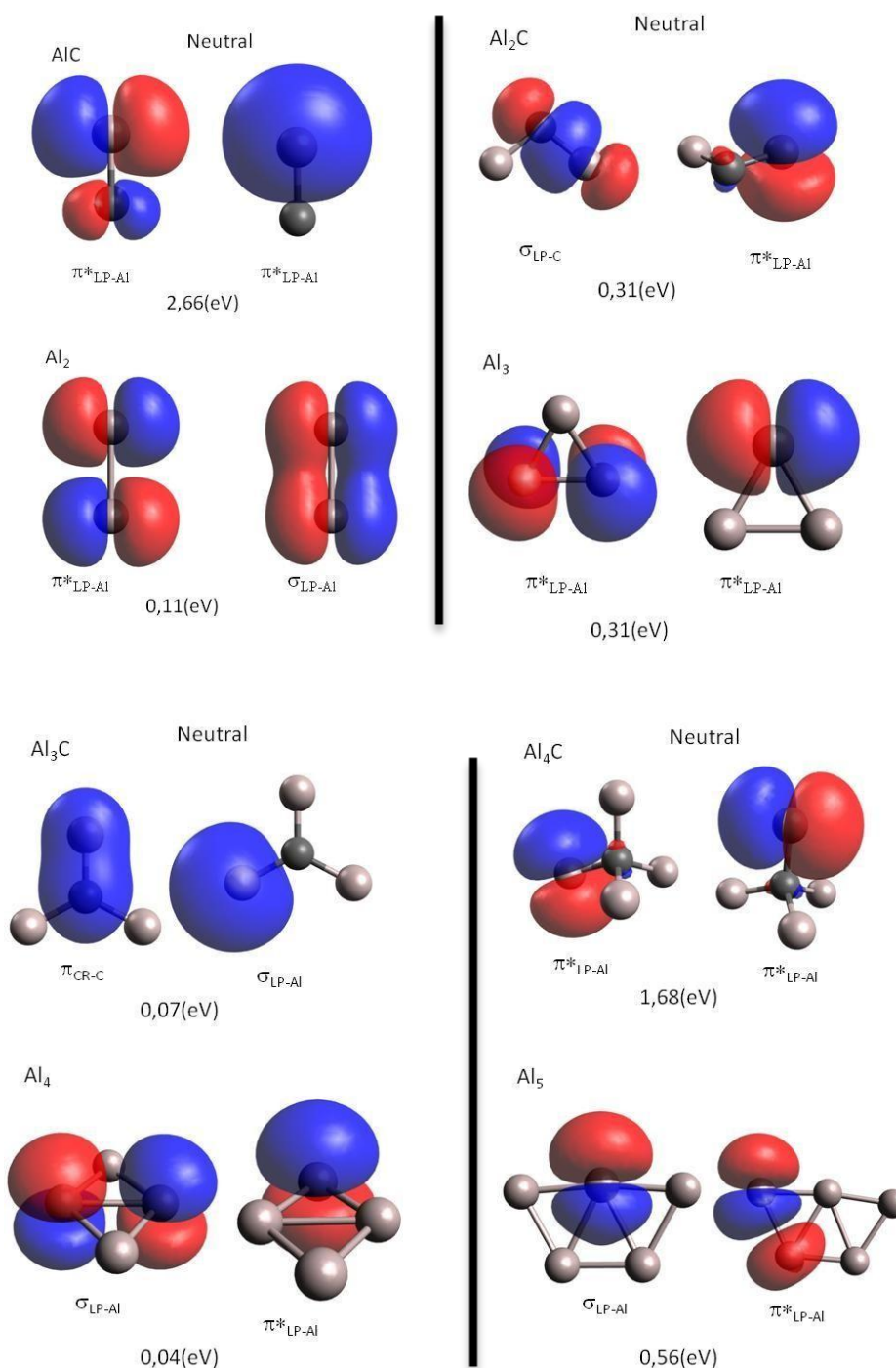


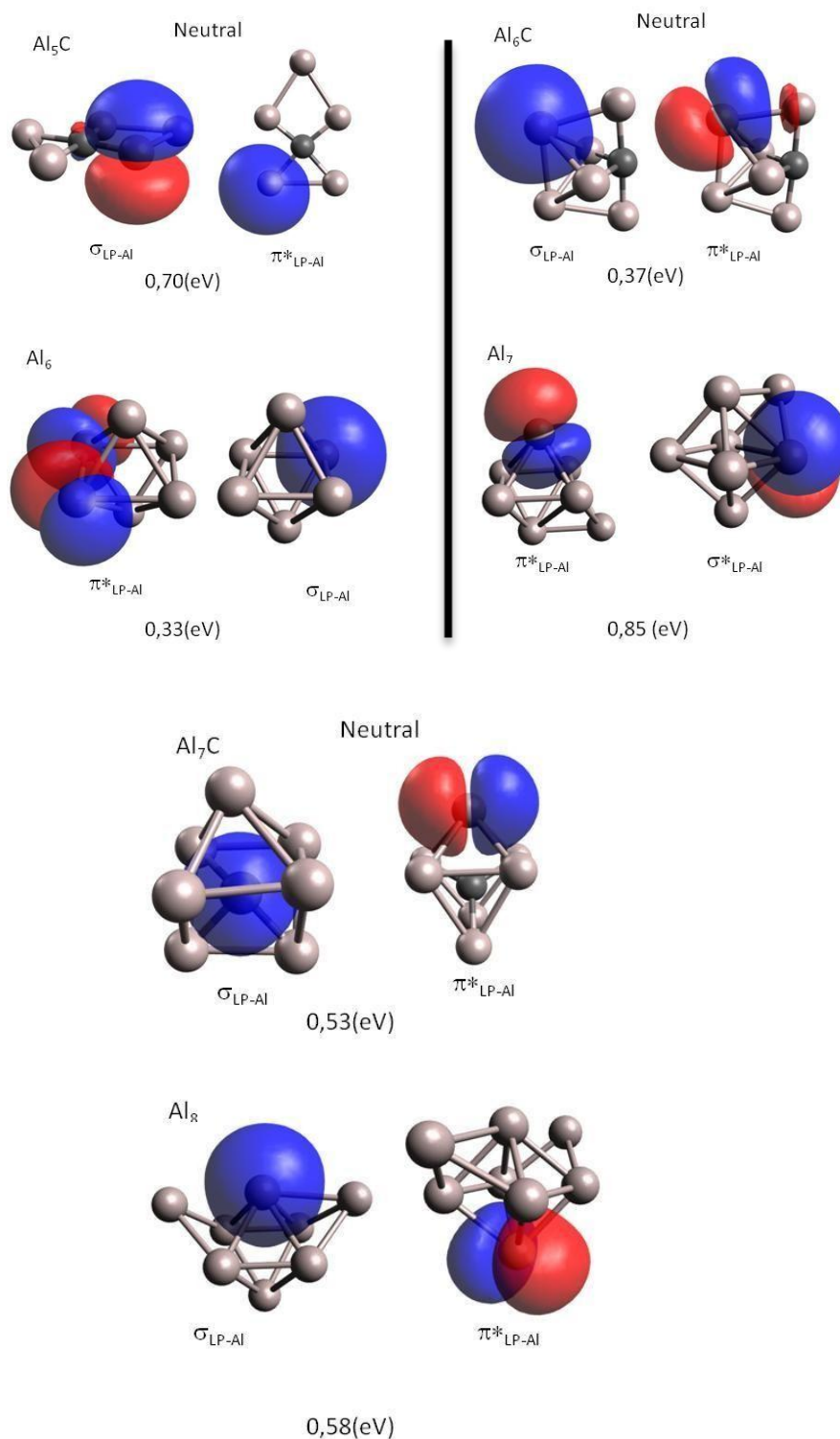
Fonte: Produção do próprio autor.

Os aglomerados de alumínio puro apresentam energia de excitação oscilando entre os aglomerados com números pares e ímpares de átomos, tendo em média, um aumento gradativo em função do número de átomos. Para os aglomerados dopados, tanto neutros quanto ânions, as oscilações são muito maiores, especialmente nos aglomerados menores, com até 6 átomos. Em relação ao Al_nC , verifica-se uma certa convergência dos valores obtidos para os mesmos valores do alumínio puro, em função do tamanho do sistema, sendo que em média, a energia de excitação diminui com o tamanho do sistema. Para os aglomerados maiores, a adição do átomo de carbono no aglomerado molecular de alumínio não altera de forma expressiva a energia de excitação do sistema, pois os orbitais moleculares formados pela combinação com o carbono têm energia mais negativa que os orbitais moleculares formados essencialmente pelos átomos de alumínio, que devem se situar mais próximos aos orbitais de fronteira.

O método NBO (*natural bonding orbital*) permite analisar ligações inter e intramoleculares e os orbitais que participam das transições eletrônicas de maior probabilidade, que são obtidos através do método *TD-DFT*. A seguir na figura 25 encontra-se os orbitais para os aglomerados moleculares Al_nC e Al_n , e entre parênteses a energia para ocorrer a transição obtida através do método M06/TD-DFT com base 6-311+G (3df,3pd).

Figura 25. Orbitais moleculares que participam da transição eletrônica dos aglomerados moleculares obtidos através do método TD-M06/6-311+G(3df,3pd).





Fonte: Produção do próprio autor.

Pela figura 25, pode-se comparar o efeito da dopagem com respeito a mudança dos orbitais moleculares que participam da transição eletrônica. De uma forma geral, quando a transição é do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, esta ocorre de um orbital π_{LP-Al} para outro π_{LP-Al} (aqui o subscrito LP representa *lone pair*, ou par isolado), mudando apenas a direção que o orbital π_{LP} se encontra, podendo ir da direção x para y ou z, e vice-versa, e a excitação pode mudar a distribuição espacial do elétron de um átomo de alumínio para outro.

Além disso, observa-se que os orbitais que mais participam da transição são do alumínio, visto que os orbitais moleculares com alta participação de orbitais atômicos do carbono possuem energia mais baixa em relação aos do alumínio. Porém, os orbitais do carbono participam da transição quando o aglomerado molecular é pequeno, que no caso seriam Al_2C e Al_3C .

4.3 MICROCLUSTERS DE Al_nSi

4.3.1. Caracterização dos confôrmeros

Nesta seção vamos discutir a caracterização dos aglomerados moleculares Al_nSi , com a finalidade de entender o que acontece no cluster de alumínio puro quando dopa-se com silício. O silício é o próximo elemento na tabela periódica da família do carbono e se encontra ao lado do alumínio, ou seja, possui um raio atômico próximo ao do alumínio assim como um elétron a mais na configuração eletrônica do alumínio.

Vale enfatizar um ponto interessante que no estado sólido existem as regras de Hume-Rothery para soluções sólidas que diz quando uma solução sólida será substitucional ou intersticial dependendo com a diferença de raio atômico, valência e eletronegatividade. Neste caso, podemos estudar se essas regras continuam válidas para o estudo com aglomerados moleculares.

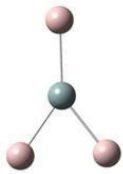
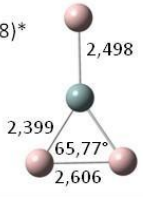
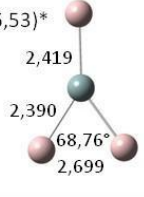
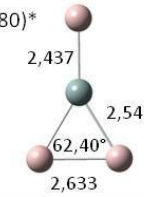
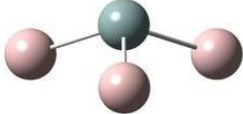
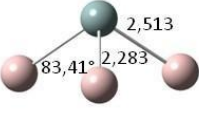
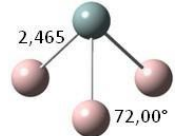
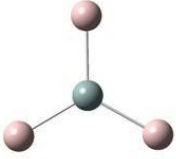
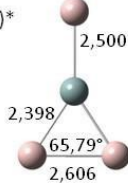
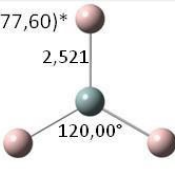
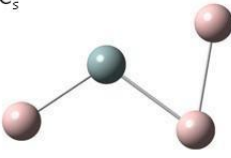
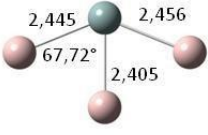
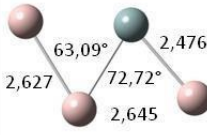
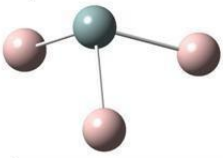
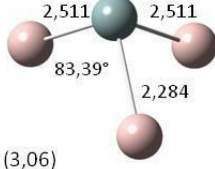
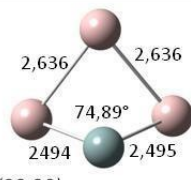
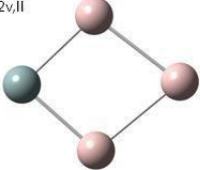
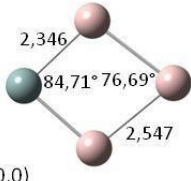
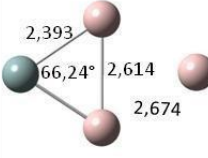
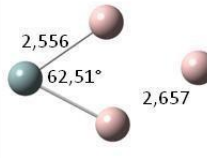
Figura 26. Molécula de Al_2Si obtidos com o método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

Guess	Al_2Si	Singlet	Triplet	Quintet
C_{2v}		 (1,43)	 (0,0)	 (38,96)
C_s		 (1,43)	 (0,0)	 (15,38)
D_h		 (29,97)*	 (14,73)*	 (39,38)
Guess	Al_2Si	Singlet	Triplet	Quintet
C_v		 (57,56)*		 (38,55)

Fonte: Produção do próprio autor.

Na figura 26, nota-se que os parâmetros iniciais usados para o Al_2Si foram iguais aqueles usados para o Al_2C . Assim como para o aglomerado Al_2C , a simetria C_s convergiu para C_{2v} . Conforme a multiplicidade de spin aumenta de singleto até quinteto nota-se uma variação nas distâncias e ângulo de ligação que tendem a aumentar por possuírem um elétron a mais do que a multiplicidade anterior. Devido ao estado tripleto possuir dois elétrons a mais desemparelhados, permitindo que o aglomerado tenha uma relaxação no ângulo de ligação sendo o mínimo local em relação as outras multiplicidades de spin, e quando se encontra na simetria C_{2v} , torna-se mínimo global. Por fim, testamos o mesmo efeito de colocar o silício fora do aglomerado, e nota-se que não há quebra de ligação, porém os aglomerados neste arranjo atômico e no estado quinteto se encontram 38,55 kcal/mol acima do estado fundamental.

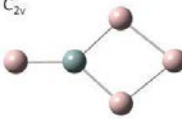
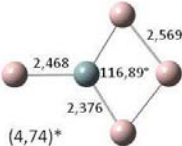
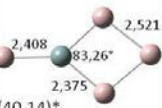
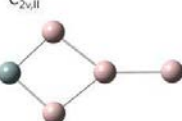
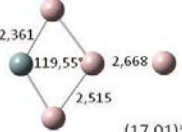
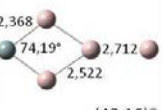
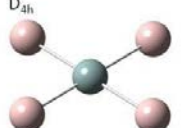
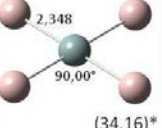
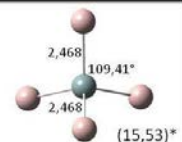
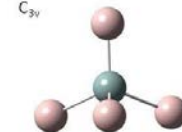
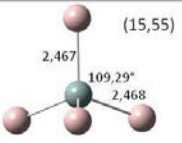
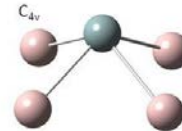
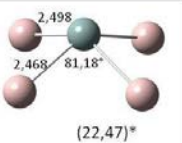
Figura 27. Molécula de Al_3Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

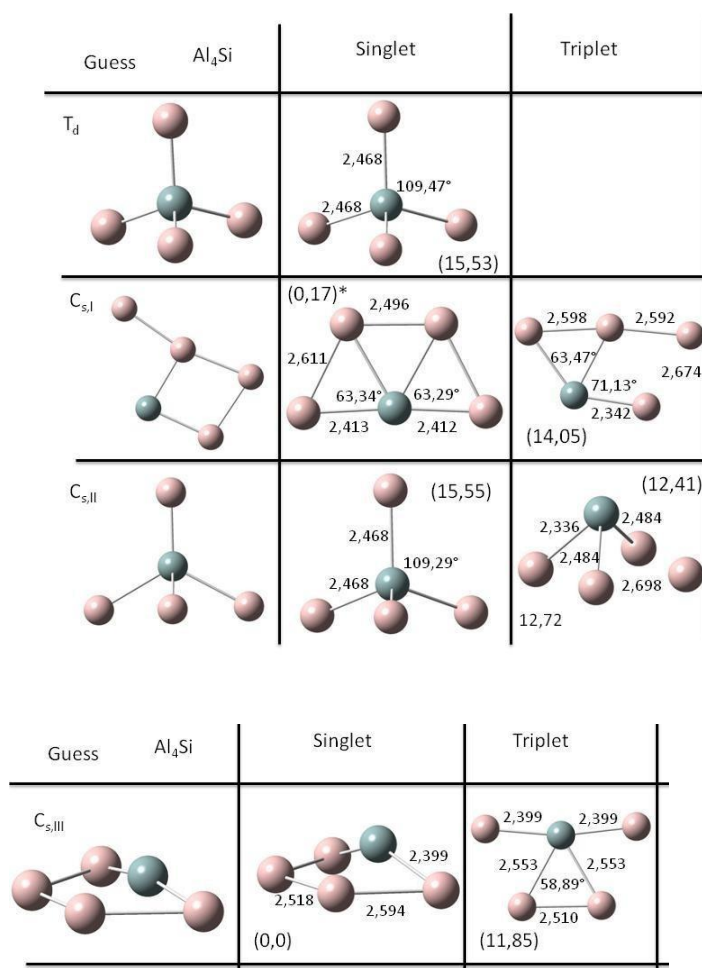
Guess	Al_3Si	Doublet	Quartet	Sextet
C_{2v}		(4,88)* 	(6,53)* 	(47,80)* 
C_{3v}		 (1,22)		 (39,71)
D_{3h}		(4,88)* 		(77,60)* 
C_s			 (3,50)	 (76,37*)
C_1		 (3,06)		 (23,20)
$C_{2v,II}$		 (0,0)	 (12,55)	 (31,57)

Fonte: Produção do próprio autor.

Pode-se observar na figura 27, que os confôrmeros e multiplicidade singleto com energias maior que do mínimo global tendem a ter um arranjo tridimensional, C_1 e C_{3v} , enquanto que os confôrmeros de arranjo bidimensional como C_{2v} e D_{3h} são pontos de sela. Com o aumento da multiplicidade de spin, o confôrmero tem aumento na energia (ou perda na estabilidade), comportamento este presente para os aglomerados maiores, $4 < n < 7$. Com relação ao mínimo global nota-se que o silício tende a ficar na superfície do aglomerado com os alumínio, ao contrário do carbono, que consegue penetrar no arranjo molecular devido ao seu tamanho ser menor.

Figura 28. Molécula de Al_4Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao confôrmero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam confôrmeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

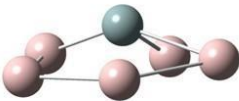
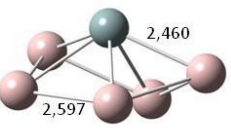
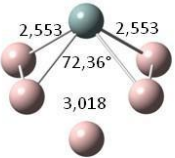
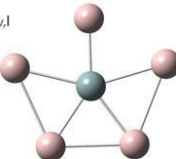
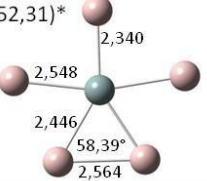
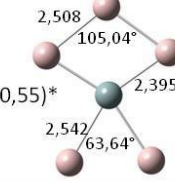
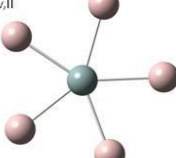
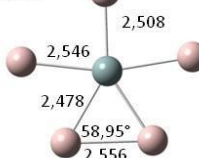
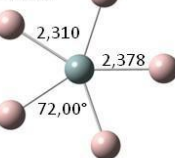
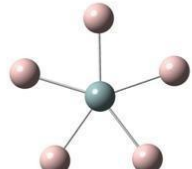
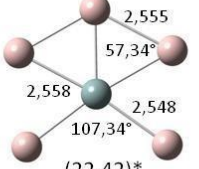
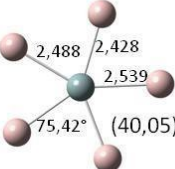
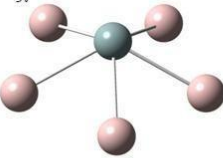
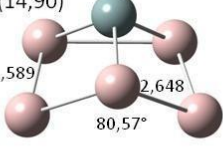
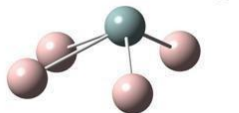
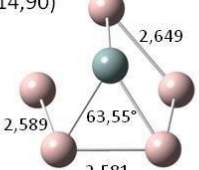
Guess	Al_4Si	Singlet	Triplet
C_{2v}		 2,468 2,569 116,89° 2,376 (4,74)*	 2,408 2,521 83,26° 2,375 (40,14)*
$C_{2v,II}$		 2,361 2,668 119,55° 2,515 (17,01)*	 2,368 2,712 74,19° 2,522 (40,16)*
D_{4h}			 2,348 90,00° (34,16)*
Guess	Al_4Si	Singlet	Triplet
$C_{1,II}$		 2,468 109,41° 2,468 (15,53)*	
C_{3v}		 2,467 109,29° 2,468 (15,55)	
C_{4v}		 2,498 81,18° 2,468 (22,47)*	

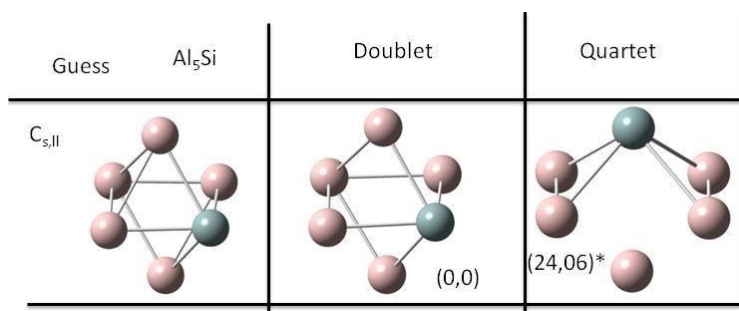


Fonte: Produção do próprio autor.

A figura 28, apresenta os confôrmeros em que o átomo de silício organiza os átomos de alumínio tendem a ser mais energéticos, com exceção do confôrmero singleto- C_{2v} . Além disso, nas condições em que o átomo de silício se encontra em uma simetria similar ao do confôrmero de menor energia do Al_4C , singleto- T_d , os confôrmeros se encontram em um mínimo local em torno de 15,53 kcal/mol. Para o mínimo global do Al_4Si , fica mais evidente que o comportamento da dopagem tende a ser de substituição, ao invés do intersticial que ocorre no caso do carbono. Este comportamento continua para os aglomerados maiores.

Figura 29. Molécula de Al_5Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

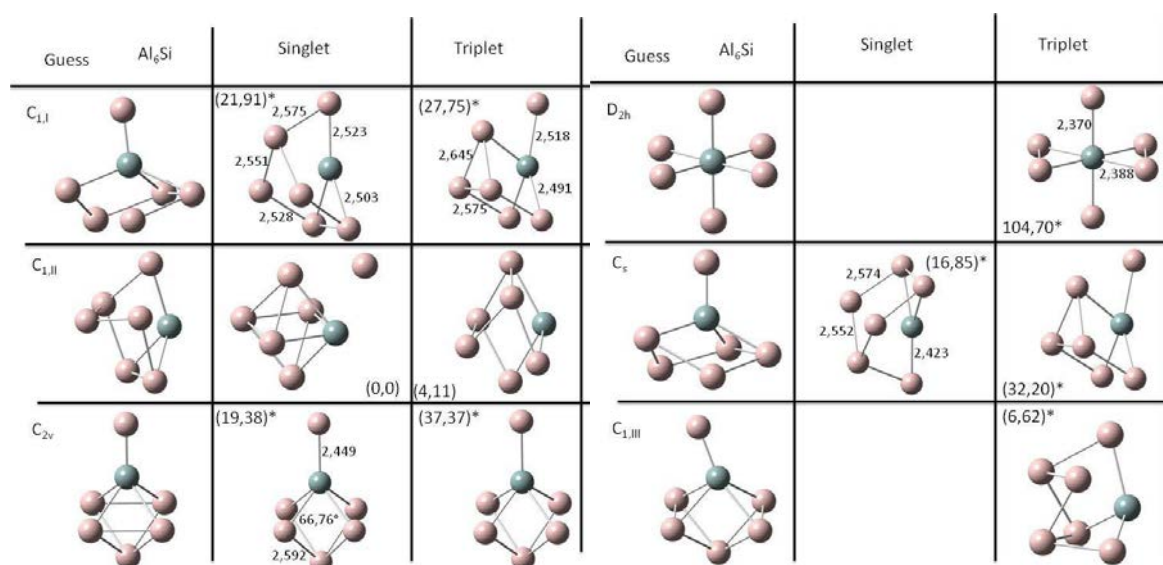
Guess	Al_5Si	Doublet	Quartet
C_s		 (17,79)*	 (24,03)*
$C_{2v,I}$		 (52,31)*	 (40,55)*
$C_{2v,II}$		 (24,32)*	 (40,05)*
Guess	Al_5Si	Doublet	Quartet
C_{5h}		 (22,42)*	 (40,05)*
C_{5v}		 (14,90)	
C_1		 (14,90)	

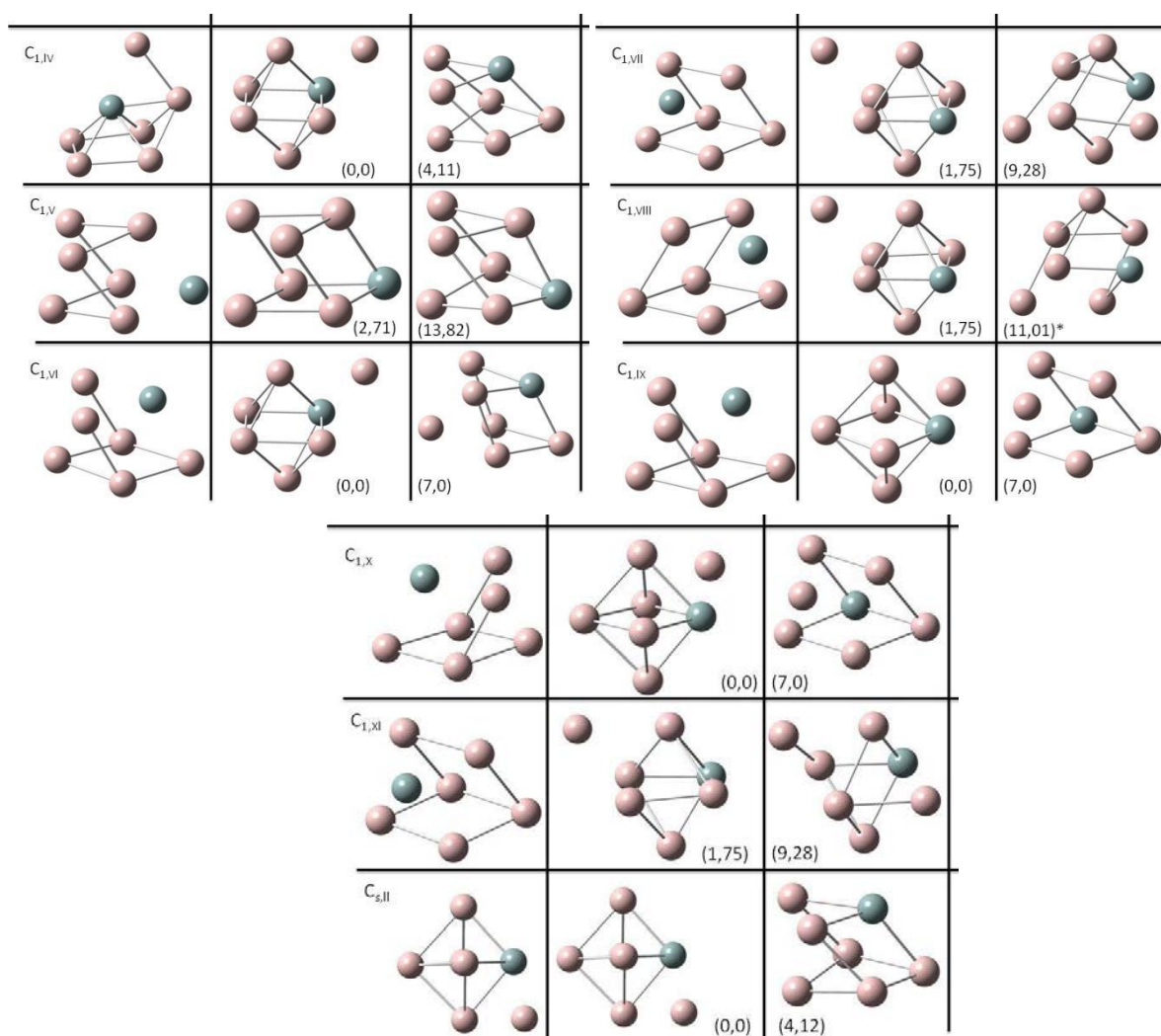


Fonte: Produção do próprio autor.

Pode-se observar na figura 29 que as tendências observadas nos aglomerados anteriores se mantiveram, sendo que multiplicidades de spin mais elevadas são fortemente desfavorecidas energeticamente. Além disso, nota-se que os confôrmeros que possuem alta simetria também possuem energia elevada e podem ser pontos de sela, ou seja, a partir de um certo tamanho do aglomerado molecular ocorre uma quebra de simetria em que os mínimos globais dos aglomerados tendem a se estabilizar em simetrias mais baixas como C_1 ou C_s .

Figura 30 . Molécula de Al_6Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao confôrmero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam confôrmeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

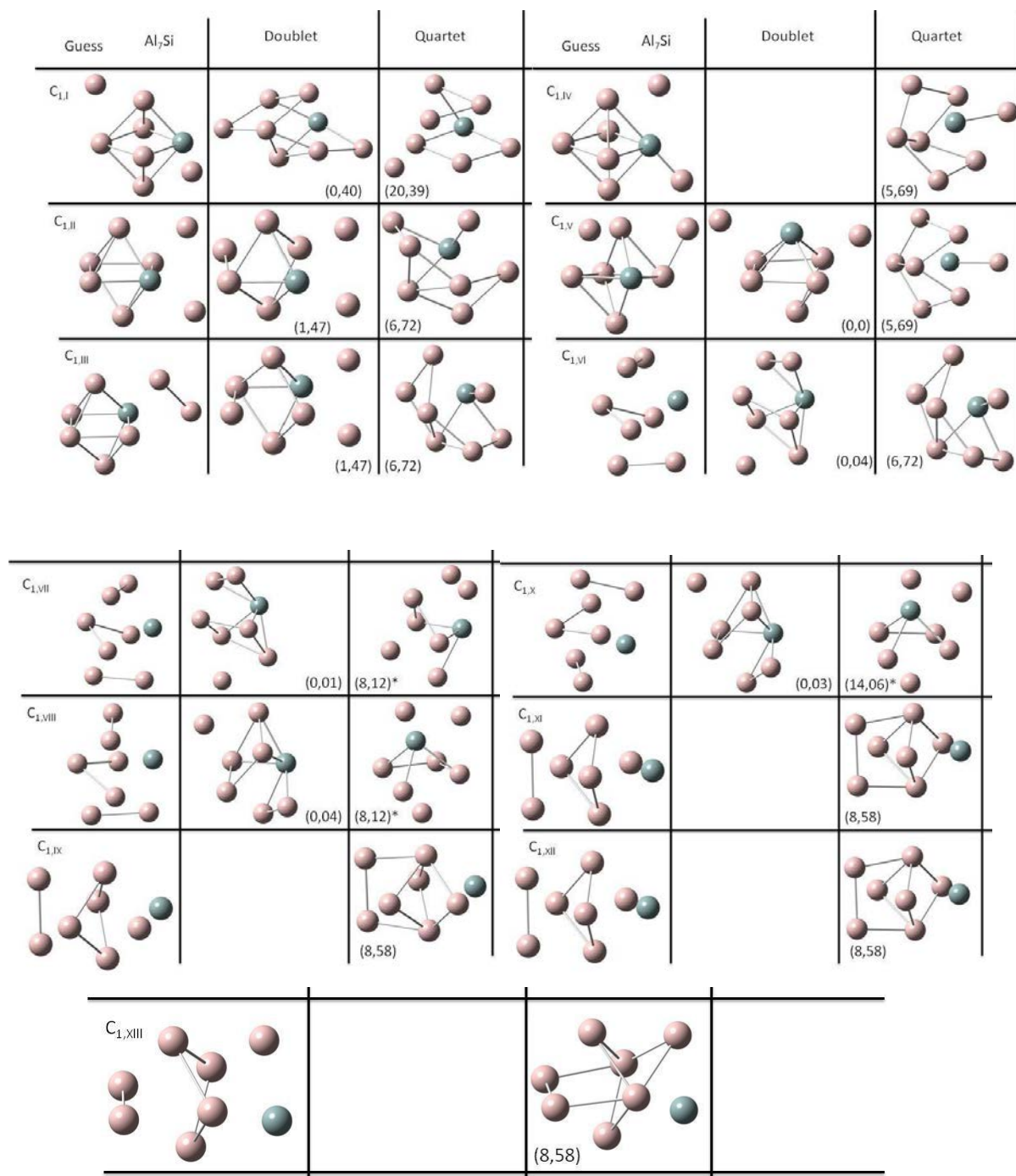




Fonte: Produção do próprio autor.

Lembrando que no caso dos aglomerados Al_6C e Al_7C tivemos que substituir um átomo de carbono no aglomerado de alumínio puro para obter o mínimo global, pois a partir de um certo tamanho do aglomerado, o uso de diversas geometrias iniciais com elevada simetria não garante que o confôrmero de maior estabilidade seja obtido. Na figura 30, esta metodologia foi aplicada para as geometrias iniciais de $C_{1,IV}$ até $C_{1,X}$, permitindo que o confôrmero de menor energia obtido provavelmente corresponde ao mínimo global de energia. É interessante notar que a distorção na estrutura do confôrmero mais estável gera um ganho de 1,75 kcal/mol.

Figura 31. Molécula de Al_7Si obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformêro de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformêros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que a tentativa não convergiu.

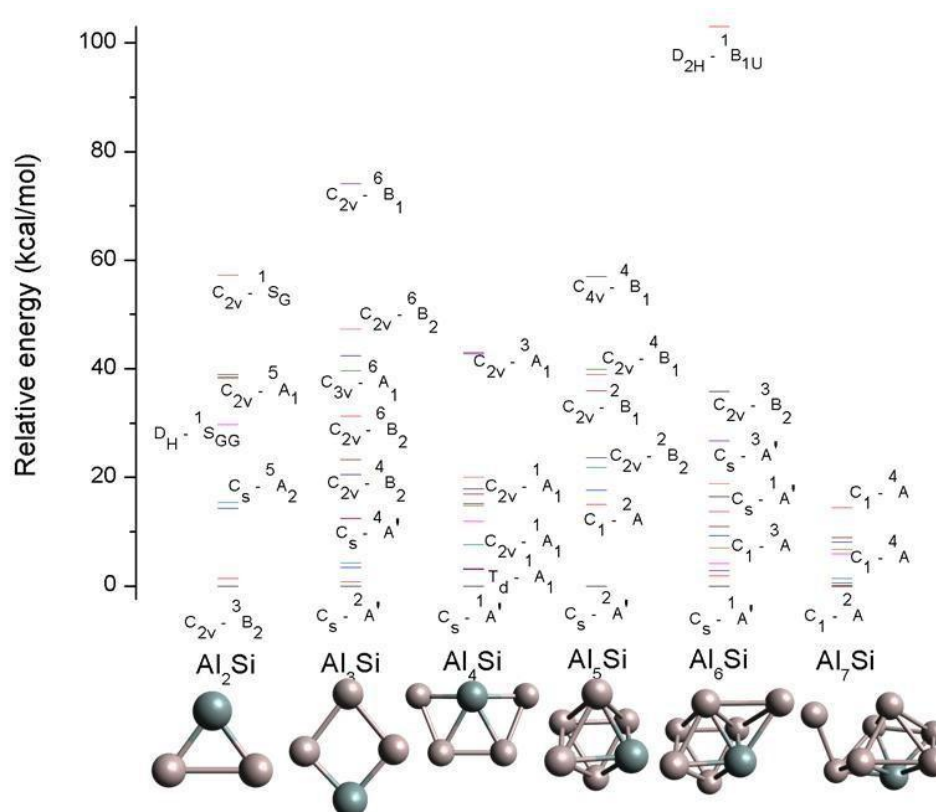


Fonte: Produção do próprio autor.

Para a molécula Al_7Si , aplicamos o mesmo procedimento usado para o Al_6Si para encontrar o conformero de menor energia, ou seja, substituição no aglomerado puro de alumínio. Como pode se notar na figura 31, o efeito de distorção no conformero mais estável gera um ganho de 1,47 kcal/mol, um aumento energético menor do que no aglomerado Al_6Si .

Por fim, para simplificar a caracterização dos conformeros, na figura a seguir encontram-se um gráfico de energia relativa e as possíveis simetrias e multiplicidades de spin.

Figura 32. Diagrama de energias relativas dos conformeros de Al_nSi , ($n=1-7$) caracterizados. As figuras abaixo de cada sistema representam a geometria do conformero de energia mais baixa.

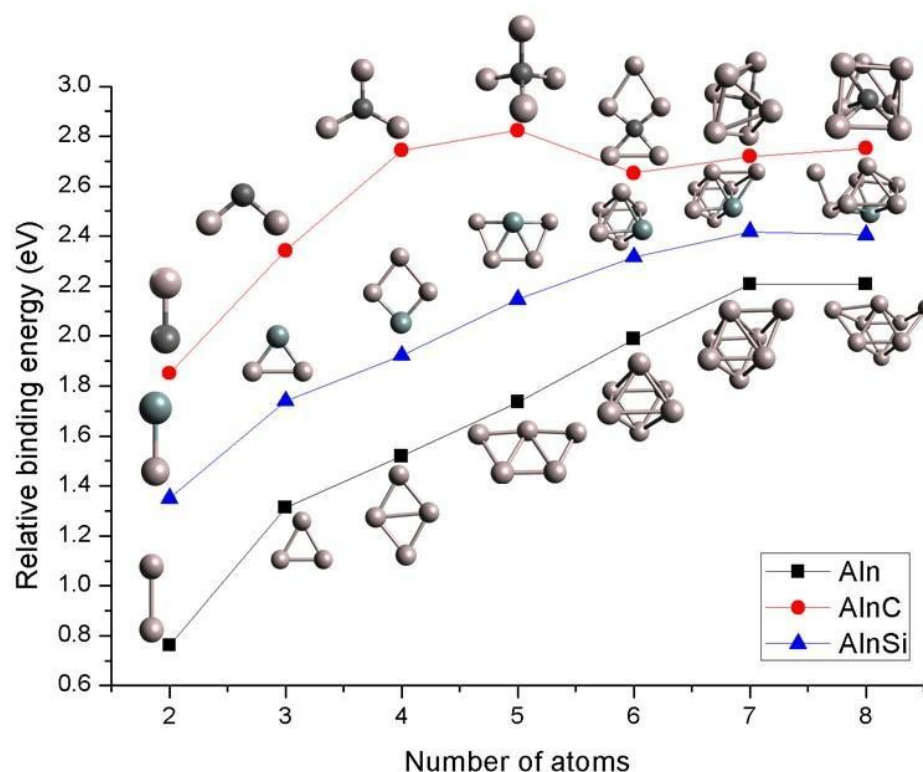


Fonte: Produção do próprio autor.

4.3.2 Energia relativa de ligação

Na figura 33 a seguir, iremos discutir o efeito de dopagem no aglomerado molecular de alumínio por um átomo de carbono ou silício, com respeito a variação de energia relativa por átomo.

Figura 33. Energia de ligação relativa por átomos aglomerados de Al_n , Al_nC e Al_nSi .



Fonte: Produção do próprio autor.

Como pode se observar na figura 33, a dopagem dos aglomerados moleculares de alumínio com carbono gera um acréscimo na energia relativa de ligação maior do que a dopagem com silício, pois como o carbono apresenta uma eletronegatividade maior tende a formar ligações mais fortes comparado ao átomo de silício. Nota-se que nos aglomerados de Al_nC que contém entre 2 a 5 átomos há uma variação na energia devido a mudança no número de coordenação do átomo de carbono, variando de acordo com a hibridização de seus orbitais atômicos. Nos aglomerados maiores ainda há um ganho de energia relativa de ligação conforme os aglomerados crescem até 7 átomos, apresentando certa tendência em estabilizar a energia para os aglomerados Al_nSi e Al_n enquanto que o aglomerado Al_nC ainda existe um aumento na energia. A dopagem com silício gera apenas um acréscimo na energia de ligação, sendo que a curva de energia de ligação em função do tamanho do átomo mantém o mesmo comportamento do alumínio puro, devido às configurações serem similares, com a adição de um elétron na valência do silício.

4.3.3 Energia de excitação

Seguindo a mesma metodologia aplicada ao aglomerado molecular de Al_nC , as energias de excitação eletrônica para os aglomerados de Al_nSi foram obtidas através do método TD- DFT e a HOMO-LUMO. Neste caso podemos comparar diretamente as energias de excitação dos aglomerados de Al_nSi com Al_nC e Al_n , ao invés de iniciar a discussão entre os diferentes modos de cálculo de energia de excitação pois já verificamos que, para estes sistemas, mesmo que as excitações HOMO-LUMO tenham o mesmo comportamento qualitativo do TD-DFT, existem diferenças quantitativas significativas.

Tabela 9. Comparativa entre os métodos TD-DFT e HOMO-LUMO em relação a energia de excitação dos aglomerados moleculares obtidos através do método M06/6-311++(3df,3pd) .

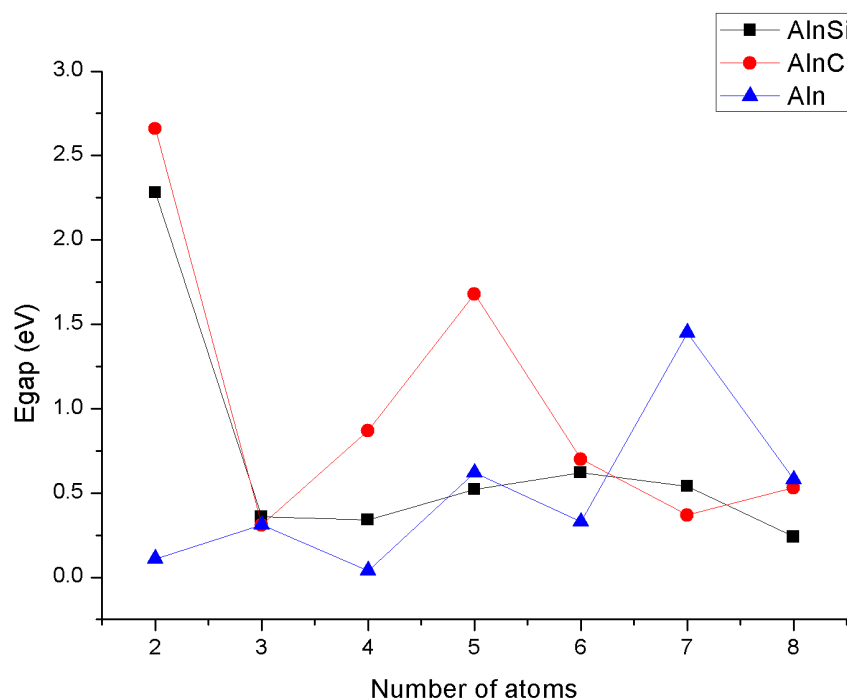
N (número de átomos)	Aglomerado	λ (nm)	TDDFT (eV)	% (contribuição dos	Orbitais	HOMO-LUMO (eV)
2	AlC	466	2,66	65	HOMO-2 - LUMO+1	3,61
	Al_2	10884	0,11	49	HOMO-1 - LUMO+5	1,40
	AlSi	542	2,28	86	HOMO - LUMO+3	2,54
3	Al_2C	3992	0,31	97	HOMO-LUMO	2,31
	Al_3	3952	0,31	100	HOMO-LUMO	1,73
	Al_2Si	3384	0,36	100	HOMO-1 - LUMO	1,79
4	Al_3C	1415	0,07	99	HOMO-2 -LUMO	1,34
	Al_4	33542	0,04	99	HOMO-1 - LUMO	1,51
	Al_3Si	3614	0,34	99	HOMO-LUMO	1,82
5	Al_4C	737	1,68	18	HOMO-1 - LUMO+1	3,23
	Al_5	2215	0,56	94	HOMO-1 - LUMO	1,64
	Al_4Si	2371	0,52	51	HOMO-LUMO	1,96

6	Al ₅ C	1772	0,70	98	HOMO-LUMO+1	1,74
	Al ₆	3783	0,33	100	HOMO-1 - LUMO	1,61
	Al ₅ Si	1973	0,62	97	HOMO - LUMO	1,78
7	Al ₆ C	3324	0,37	57	HOMO-LUMO	2,15
	Al ₇	854	1,45	95	HOMO - LUMO+1	1,68
	Al ₆ Si	2296	0,54	48	HOMO-LUMO	2,02
8	Al ₇ C	2327	0,53	99	HOMO-LUMO	1,56
	Al ₈	2119	0,58	60	HOMO-1 - LUMO+1	1,63
	Al ₇ Si	5050	0,24	99	HOMO - LUMO	1,38

Fonte: Produção do próprio autor.

Pela tabela 9, observa-se que a diferença entre os dopantes no aglomerado de alumínio gera uma estabilização nos orbitais que participam da transição eletrônica a partir de um certo número de átomos, $n=4$, sendo apenas os orbitais HOMO-LUMO participam quando se dopa com silício devido a configuração eletrônica do silício ter um elétron a mais que o alumínio e se encontrar na superfície do aglomerado. A seguir, na figura 34, o gráfico comparativo das energias de excitação entre os três aglomerados moleculares .

Figura 34. Efeito da adição do carbono e do silício no cluster de alumínio na primeira energia de excitação obtidos independente da força do oscilador através do método M06/6-311++(3df,3pd).



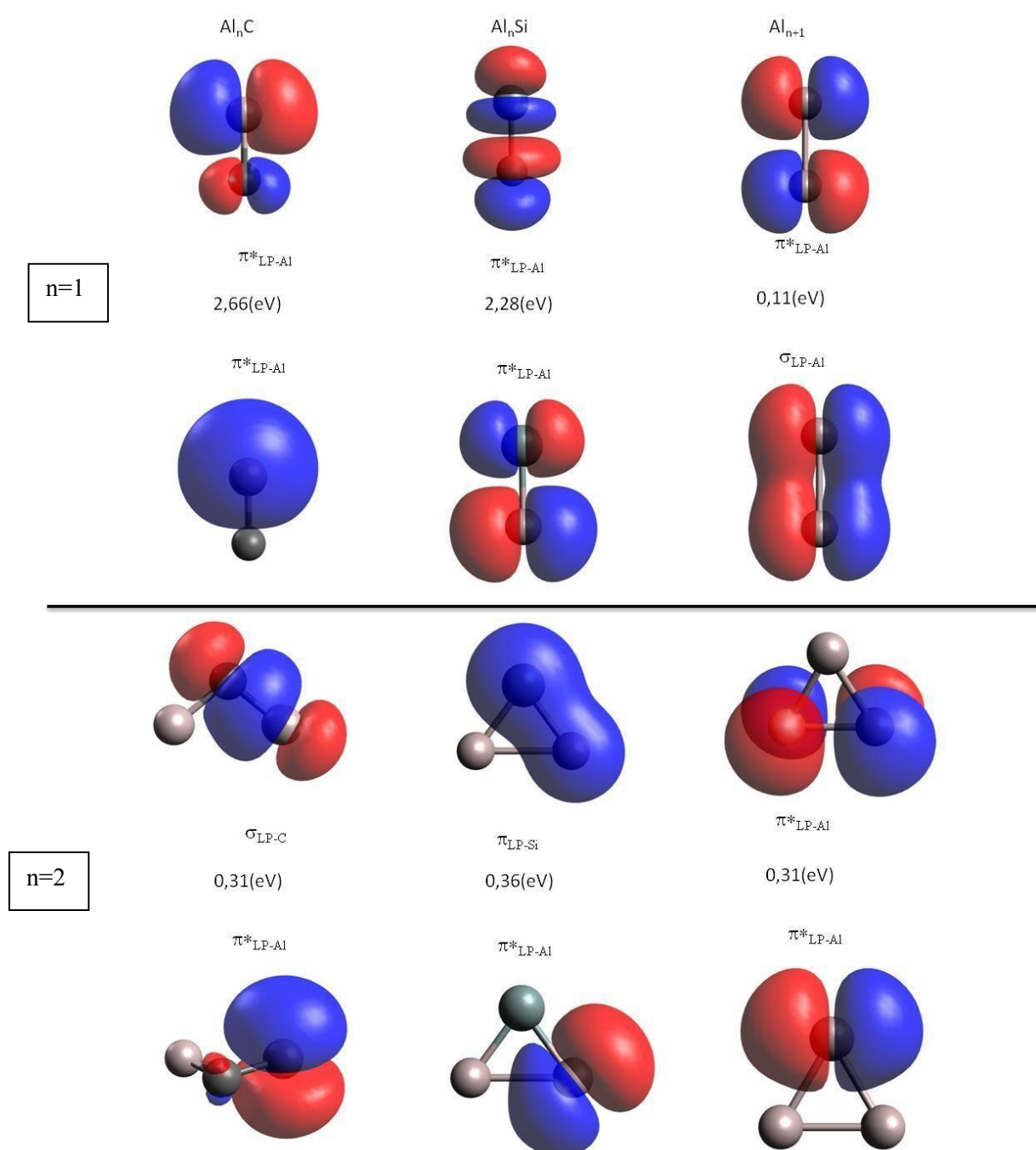
Fonte: Produção do próprio autor.

Pela figura 34, vemos que a energia de excitação do aglomerado puro de alumínio varia conforme a mudança no número de átomos, entre par e ímpar. Porém se doparmos o alumínio com carbono há uma variação maior na energia de excitação em relação a dopagem com silício, pois quando ocorre a ligação do alumínio com o carbono os orbitais moleculares formados com os orbitais atômicos do carbono tendem a ter um decréscimo de energia. Já os orbitais moleculares formados entre o alumínio e o silício permanecem com energias próximas devido a configuração do silício ter um elétron a mais que o alumínio, por isso a energia de excitação passa a ter um comportamento com baixa alteração. Além da diferença entre as energias dos orbitais moleculares, existe a diferença com respeito a coordenação e afinidade eletrônica entre os átomos de carbono e silício.

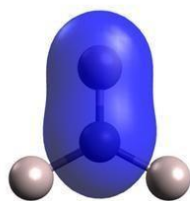
Para os aglomerados contendo entre 2 a 5 átomos nota-se que a variação da energia de excitação quando dopar-se com o átomo de carbono ocorre devido a mudança na coordenação do átomo de carbono, assim como a sua hibridização, além do que a mudança na estrutura do aglomerado, centralizando as ligações em relação a este átomo, ou seja, centralizando o carbono no aglomerado. Este comportamento é gerado pela maior afinidade eletrônica do carbono em relação ao alumínio e também devido aos subníveis de energia de valência 2s e 2p serem muito próximos no carbono, permitindo maior flexibilidade na

formação de orbitais moleculares. Como o silício possui um raio atômico maior e uma menor afinidade eletrônica, não consegue ordenar a estrutura ao seu redor ficando adsorvido na superfície junto aos alumínio, causando uma leve variação na energia de excitação em relação ao aglomerado de alumínio puro de mesmo tamanho.

Figura 35. Orbitais moleculares que participam da transição eletrônica dos aglomerados moleculares obtidos através do método M06/TD-DFT/6-311+G(3df,3pd). Em cada conjunto, as primeiras e segundas linhas representam, respectivamente, os orbitais ocupados e virtuais mais importantes de cada transição eletrônica.

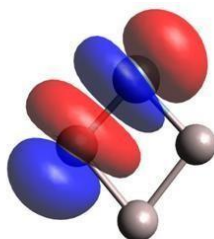


n=3



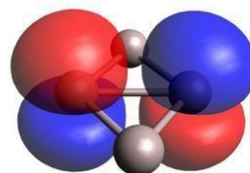
$\pi_{\text{CR-C}}$

0,07(eV)



$\pi^*_{\text{LP-A1}}$

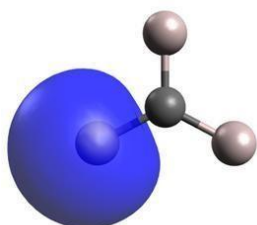
0,34(eV)



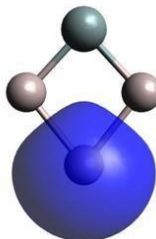
$\sigma_{\text{LP-A1}}$

0,04(eV)

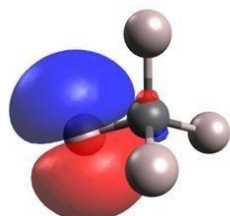
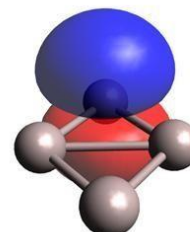
$\sigma_{\text{LP-A1}}$



$\sigma_{\text{LP-A1}}$

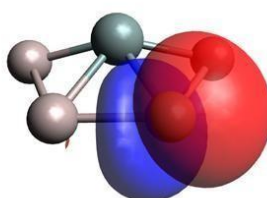


$\pi^*_{\text{LP-A1}}$



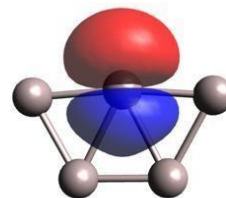
$\pi^*_{\text{LP-A1}}$

1,68(eV)



$\pi^*_{\text{LP-A1}}$

0,52 (eV)

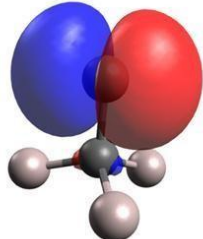


$\sigma_{\text{LP-A1}}$

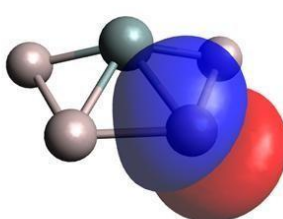
0,56(eV)

n=4

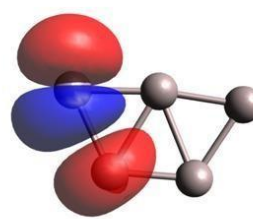
$\pi^*_{\text{LP-A1}}$

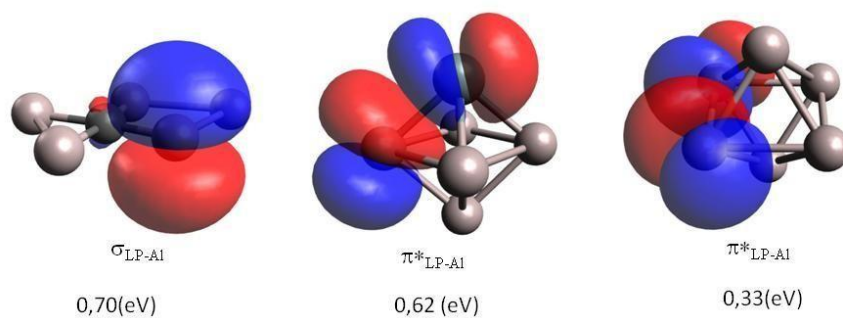


$\pi^*_{\text{LP-A1}}$

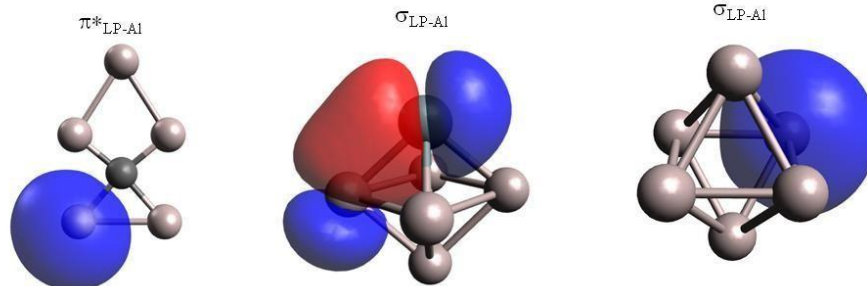


$\pi^*_{\text{LP-A1}}$

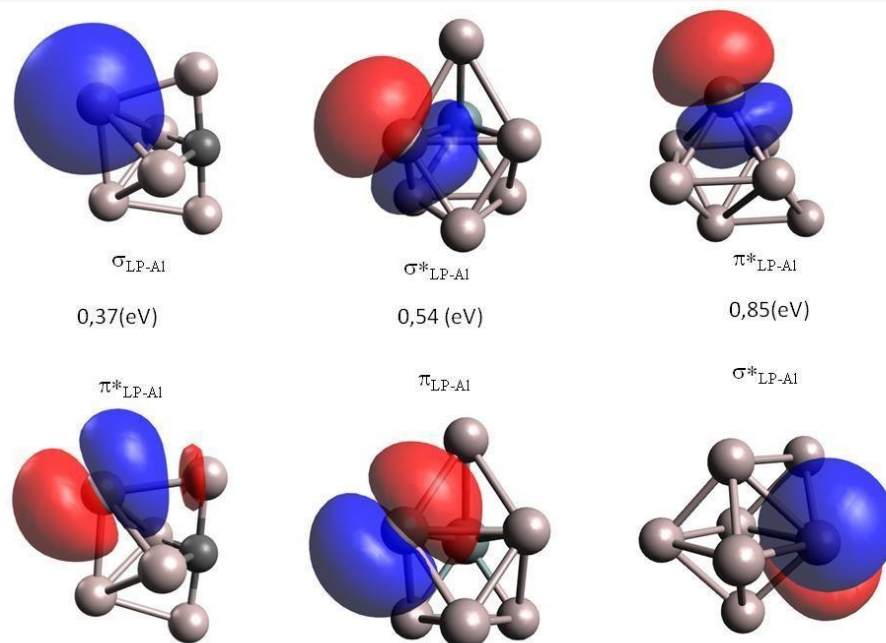


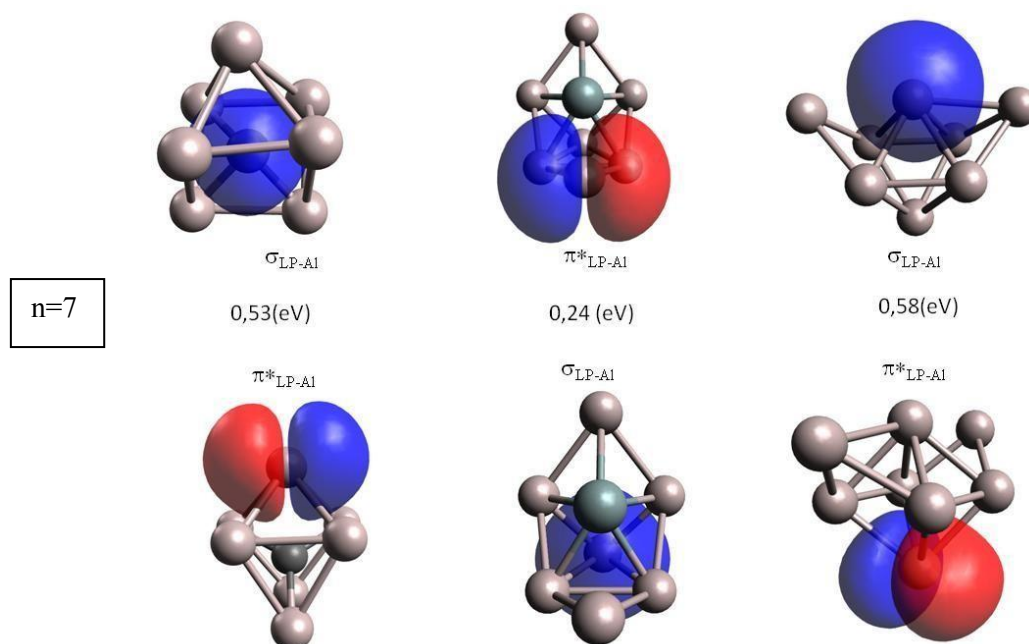


n=5



n=6





Fonte: Produção do próprio autor.

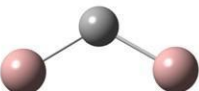
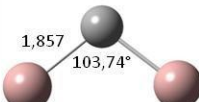
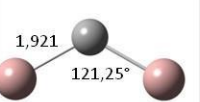
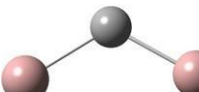
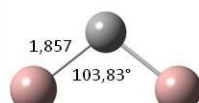
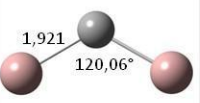
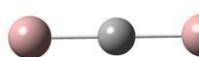
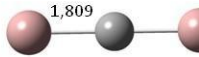
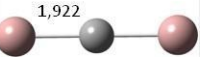
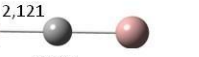
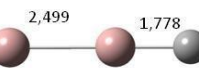
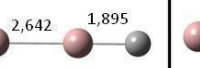
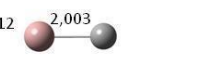
Quando se observa a figura 35, percebe-se que os orbitais que contribuem para a transição eletrônica mudam quando se dopa com carbono ou silício e o seu formato também pode mudar. No caso dos orbitais σ_{LP-Al} mudam de formato quando se dopa com carbono passando a ter um formato mais esférico, enquanto que ao dopar com silício, o orbital σ_{LP-Al} se aproxima do orbital π_{LP-Al} como pode se observar para Al_3C , Al_3Si e Al_4 . Além disso, como o silício tende a ficar na superfície do aglomerado com os alumínio ocasionando uma mudança no orbital que participa, por exemplo Al_5Si e Al_6 que fica evidente a substituição do átomo de alumínio por um de silício e a diferença no orbital molecular. Este efeito de mudança no formato do orbital apresentado com a presença do átomo de silício também ocorre com o átomo de carbono, só que além da alteração no formato o átomo de carbono pode diminuir a contribuição que um orbital participa na transição eletrônica, sendo notável esta mudança nos aglomerados Al_3C e Al_4 .

4.4 MICROCLUSTERS DE Ga_nC

4.4.1. Caracterização dos confôrmeros

Continuando o estudo de caracterização dos *microclusters*, nesta seção são caracterizados os possíveis confôrmeros dos *microclusters* de Ga_nC de acordo com as simetrias e multiplicidades de spin possíveis, seguindo a metodologia apresentada anteriormente.

Figura 36. Molécula de Ga_2C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

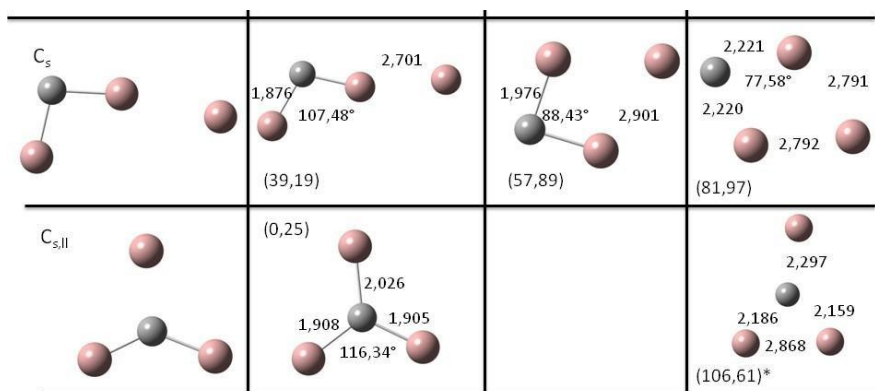
Guess	Ga_2C	Singlet	Triplet	Quintet
C_{2v}		 (9,96)	 (0,0)	 (33,38)
C_s		 (9,96)	 (0,009)	 (33,39)
D_h		 (11,86)*	 (0,55)*	 (49,08)
C_v		 (77,15)*	 (42,41)*	 (51,59)

Fonte: Produção do próprio autor.

Na figura 36, observa-se que para os *microclusters* com três átomos, por exemplos Al_2C , Al_2Si e Ga_2C , as geometrias iniciais são os mesmos assim como as possíveis multiplicidades de spin já que átomos constituintes destas moléculas apresentam a mesma configuração eletrônica, np^1 para alumínio e gálio, e np^2 para carbono e silício. Nota-se que os confôrmeros de simetria C_s tendem a ir para C_{2v} como foi observado para o Al_2C . Analisando a variação da multiplicidade de spin permitidas para esta molécula, vemos que a mudança de spin de tripleto para singleto gera um acréscimo de energia em torno de 9,96 kcal/mol devido a uma mudança na distância e ângulo de ligação. o sistema com multiplicidade de spin quinteto tende a fechar o ângulo de ligação e aumentar as distâncias, estando 33,39 kcal/mol acima do estado fundamental. Assim como foi visto no Al_2C , quando o átomo de carbono não se encontra coordenando os átomos de alumínio, como na simetria $C_{\infty v}$, o sistema tende a ganhar em torno de 42,41 kcal/mol e apresenta-se como ponto de sela.

Figura 37. Molécula de Ga_3C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao confôrmero de menor energia em parênteses (em kcal.mol⁻¹). Números com asteriscos representam confôrmeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

Guess	Ga_3C	Doublet	Quartet	Sextet
C_{2v}		(0,0)* 1,873 1,982 118,74° 1,982	(70,33)* 1,952 100,76° 2,855	(88,55)* 2,278 134,65° 2,717
C_{3v}		(0,28) 1,906 2,026 116,34°	(33,34) 1,975 2,029 176,24°	(92,79) 2,180 2,993
D_{3h}		(0,001)* 1,873 1,982 122,51° 3,475	(40,73)* 1,927 2,009 84,34°	(93,19)* 2,309 2,053



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se que na figura 37, o confôrmero de menor energia é um ponto de sela com frequência imaginária em torno de -260 cm^{-1} , apesar deste confôrmero ter sido simetrizado e otimizado novamente. Nota-se que os confôrmeros com geometrias iniciais nos pontos de grupo D_{3h}, C_{3v} e C_s tendem a simetria C_{2v}. Os confôrmeros duplete- C_{3v} e C_s não apresentam frequência imaginária e se encontram a aproximadamente 0,3 kcal/mol acima da geometria C_{2v}. Vale lembrar que como todos esses confôrmeros (partindo de D_{3h}, C_{3v}, C_s e C_{2v}) se encontram muito próximos em energia, representam o mesmo estado fundamental, com diferenças devido as limitações da metodologia e também devido a curvatura baixa da superfície de potencial ao redor da geometria de mínimo global. Percebe-se que variações nos comprimentos de ligação na ordem de 0,03 Å levam a diferenças de energia menores que 0,3 kcal/mol. Este sistema já apresenta preferência energética aos confôrmeros de multiplicidade de spin baixa, sendo que aumento de multiplicidade de spin leva a um acréscimo de energia considerável, de no mínimo 30 kcal/mol para os quartetos e 80 kcal/mol para os sextetos. Isto também foi observado nos *microclusters* de Al_nC e Al_nSi, sendo que conforme o *microcluster* cresce este fenômeno prevalece, como esperado, visto que estes apresentam baixa simetria, logo níveis de energia não degenerados, favorecendo um preenchimento de orbitais que leva a níveis com camada fechada.

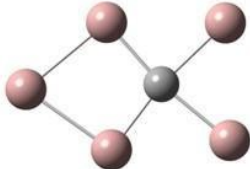
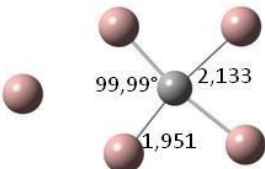
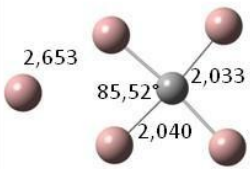
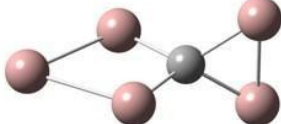
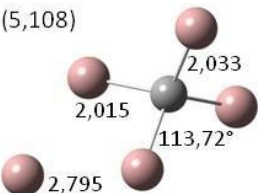
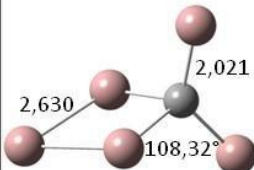
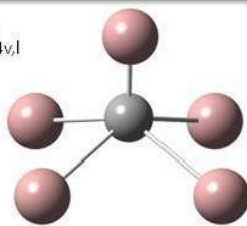
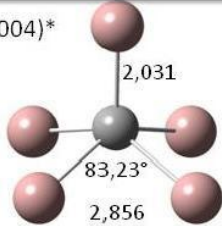
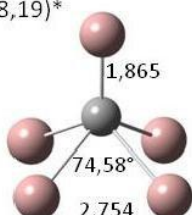
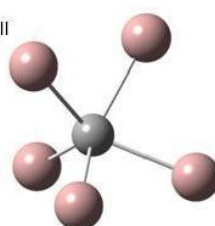
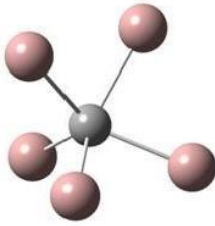
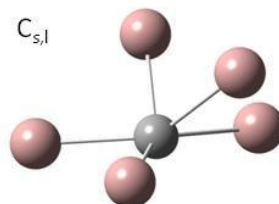
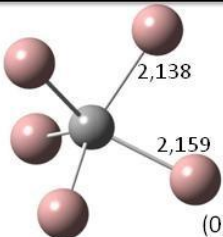
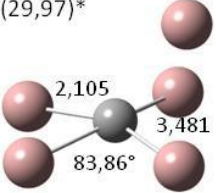
Figura 38. Molécula de Ga_4C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

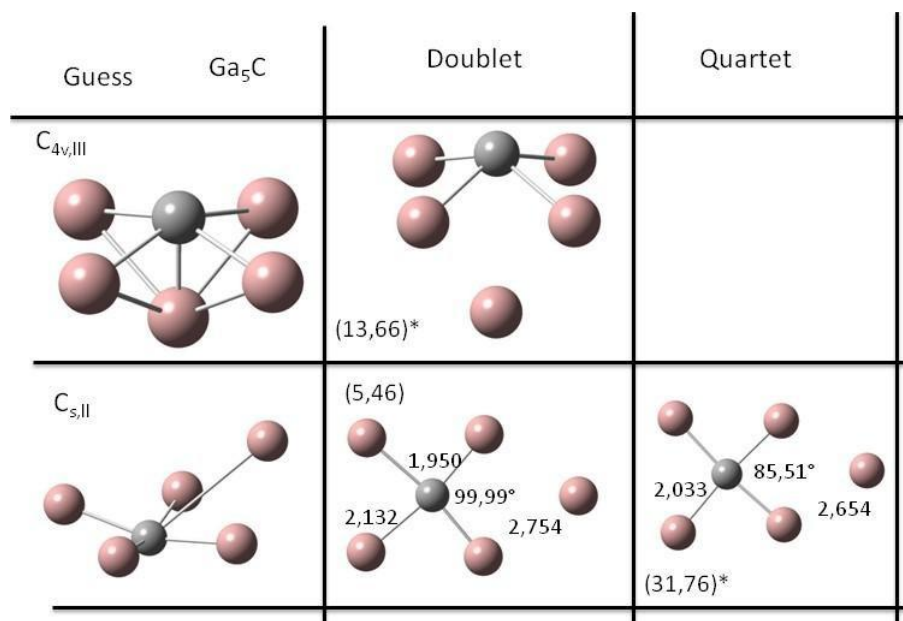
Guess	Ga_4C	Singlet	Triplet
C_{2v}		 (21,24)	 (53,37)*
$\text{C}_{2v,II}$		 (6,54)	 (46,53)
D_{4h}		 (15,65)*	 (24,46)
T_d		 (0,0)	 (22,34)

Fonte: Produção do próprio autor.

Assim como no caso do Al_4C , o aglomerado Ga_4C tende a geometria com camada fechada de simetria T_d , como mostrado na figura 38. Entre os outros conformeros de multiplicidade de spin singlete, o mais baixo se encontra no plano, 6,54 kcal/mol, acima do mínimo global.

Figura 39. Molécula de Ga_5C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

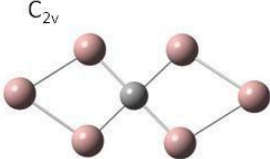
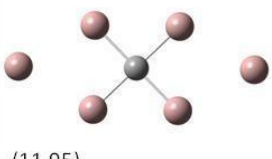
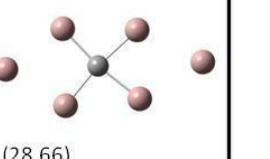
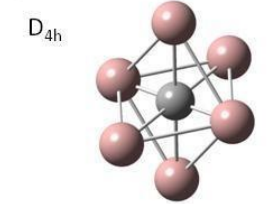
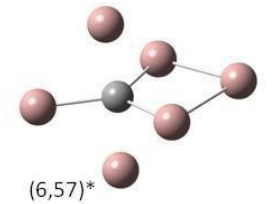
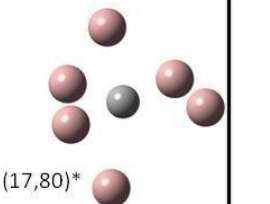
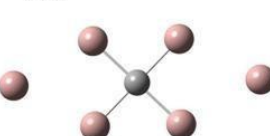
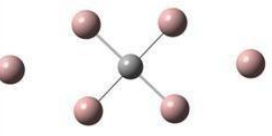
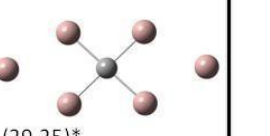
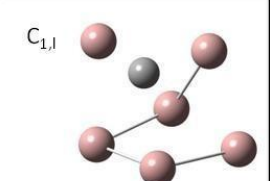
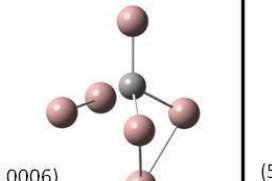
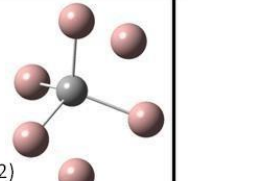
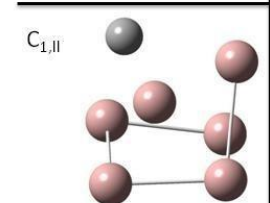
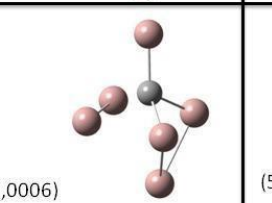
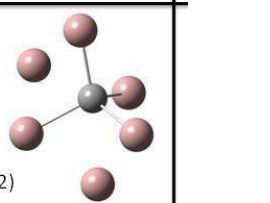
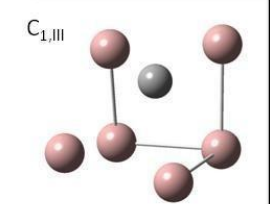
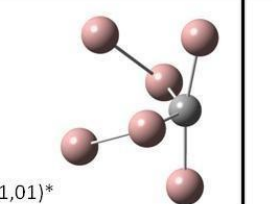
Guess	Ga_5C	Doublet	Quartet
$\text{C}_{2v,\text{I}}$ 	 99,99° 2,133 1,951 (5,458)	 2,653 85,52° 2,033 2,040 (31,76)	
$\text{C}_{2v,\text{II}}$ 	(5,108)  2,033 2,015 113,72° 2,795	 2,021 2,630 108,32° (33,92)	
$\text{C}_{4v,\text{I}}$ 	(0,004)*  2,031 83,23° 2,856	(38,19)*  1,865 74,58° 2,754	
$\text{C}_{4v,\text{II}}$ 	(0,0) 		
$\text{C}_{s,\text{I}}$ 	 2,138 2,159 (0,04)	(29,97)*  2,105 83,86° 3,481	

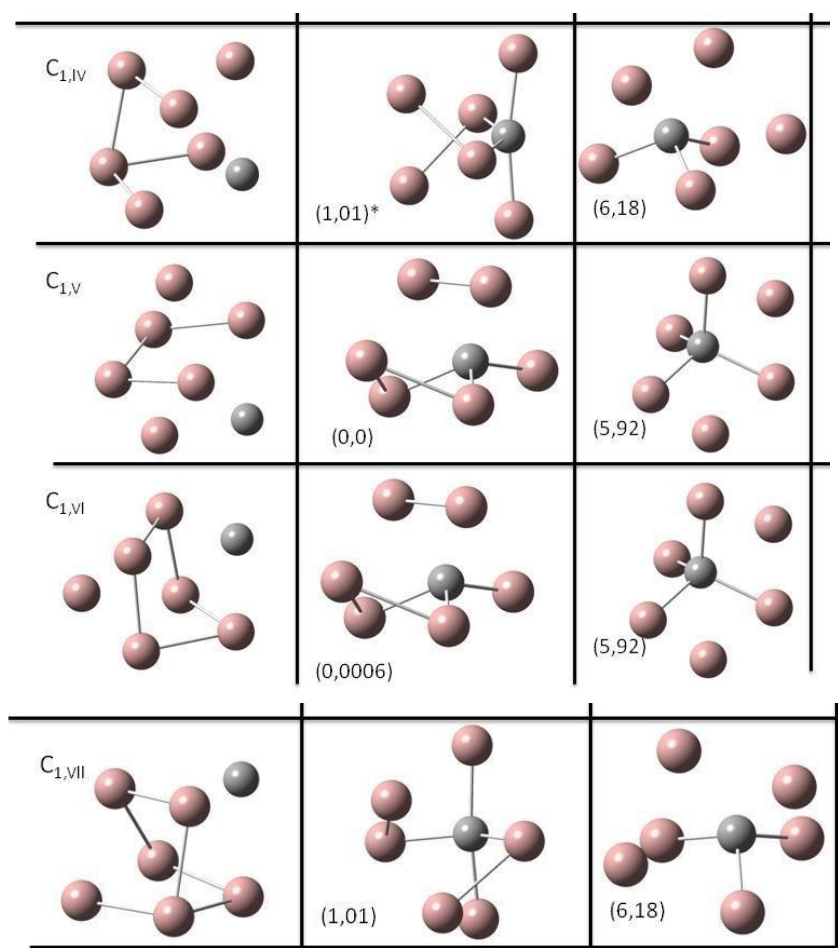


Fonte: Produção do próprio autor.

Comparando as geometrias dos aglomerados de menor energia das moléculas de Ga_3C e Ga_5C percebe-se que em ambas o mínimo global apresenta-se em um arranjo molecular tridimensional, figura 39, devido a mudança do número de coordenação tornando a hibridização sp^3 mais favorável no átomo de do carbono. Quando o sistema tende a se arranjar numa estrutura bidimensional há uma acréscimo em torno de 5,00 kcal/mol em relação ao confômero do estado fundamental. Na Ga_3C constatou-se que a curvatura da superfície de potencial possui um poço raso dificultando a caracterização do estado fundamental, a mesma dificuldade é apresentada na molécula de Ga_5C onde as geometrias iniciais com simetria C_s , $C_{4v,I}$ e $C_{4v,II}$, e multiplicidade de spin duplete convergiram para a mesma região de mínimo da superfície de potencial.

Figura 40. Molécula de Ga_6C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformêro de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformêros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

Guess	Ga_6C	Singlet	Triplet
C_{2v} 		 (11,95)	 (28,66)
D_{4h} 		 (6,57)*	 (17,80)*
D_{2h} 		 (11,95)	 (29,25)*
$\text{C}_{1,I}$ 		 (0,0006)	 (5,92)
$\text{C}_{1,II}$ 		 (0,0006)	 (5,92)
$\text{C}_{1,III}$ 		 (1,01)*	

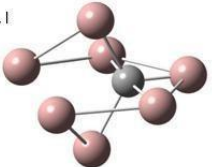
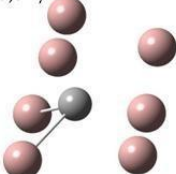
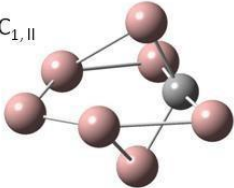
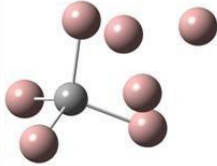
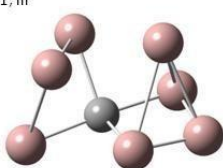
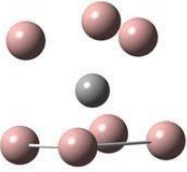
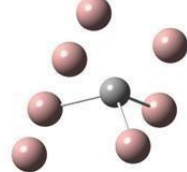
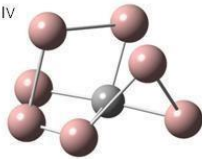
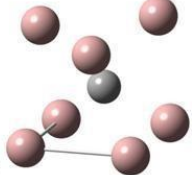
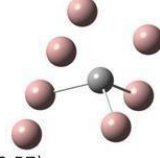
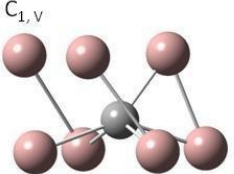
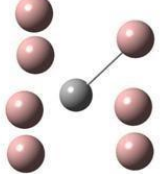
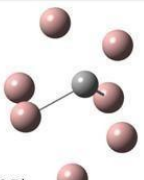
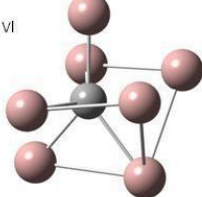
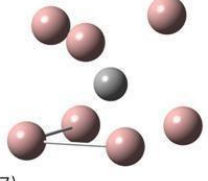
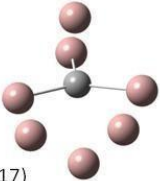


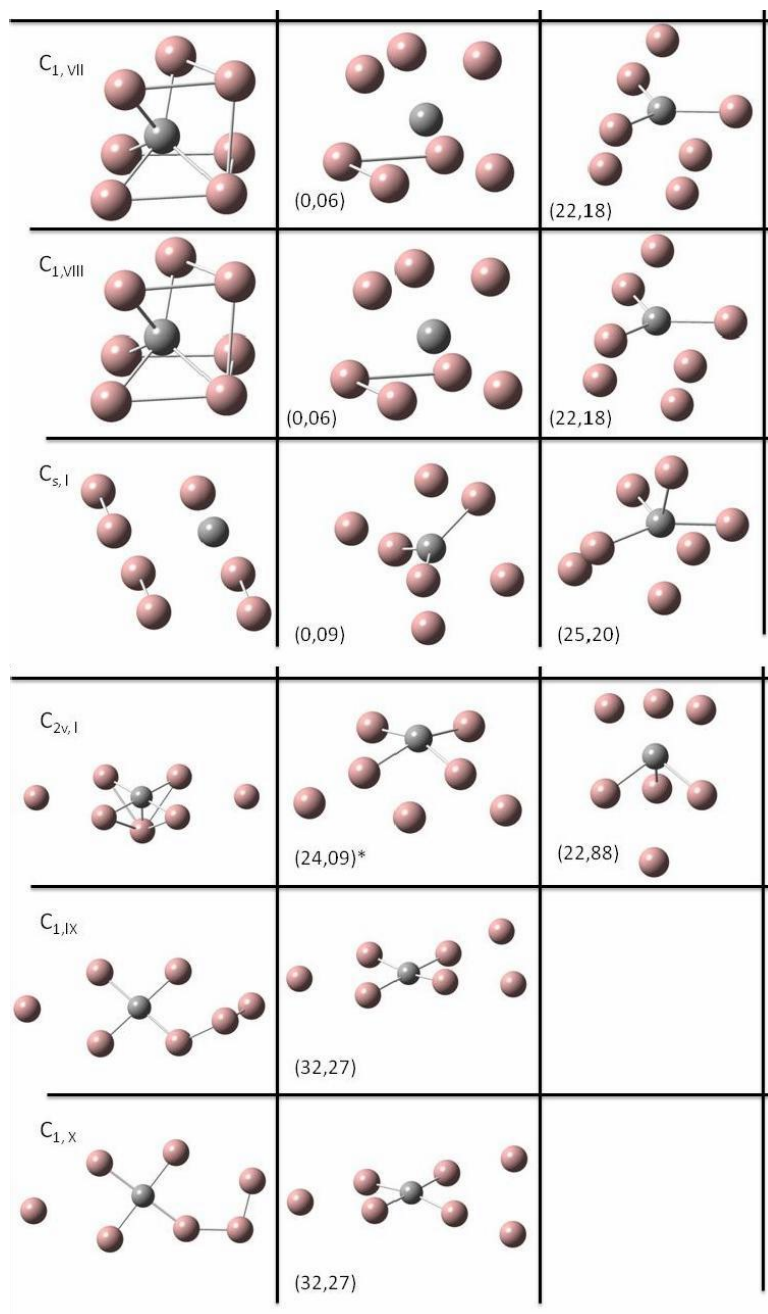
Fonte: Produção do próprio autor.

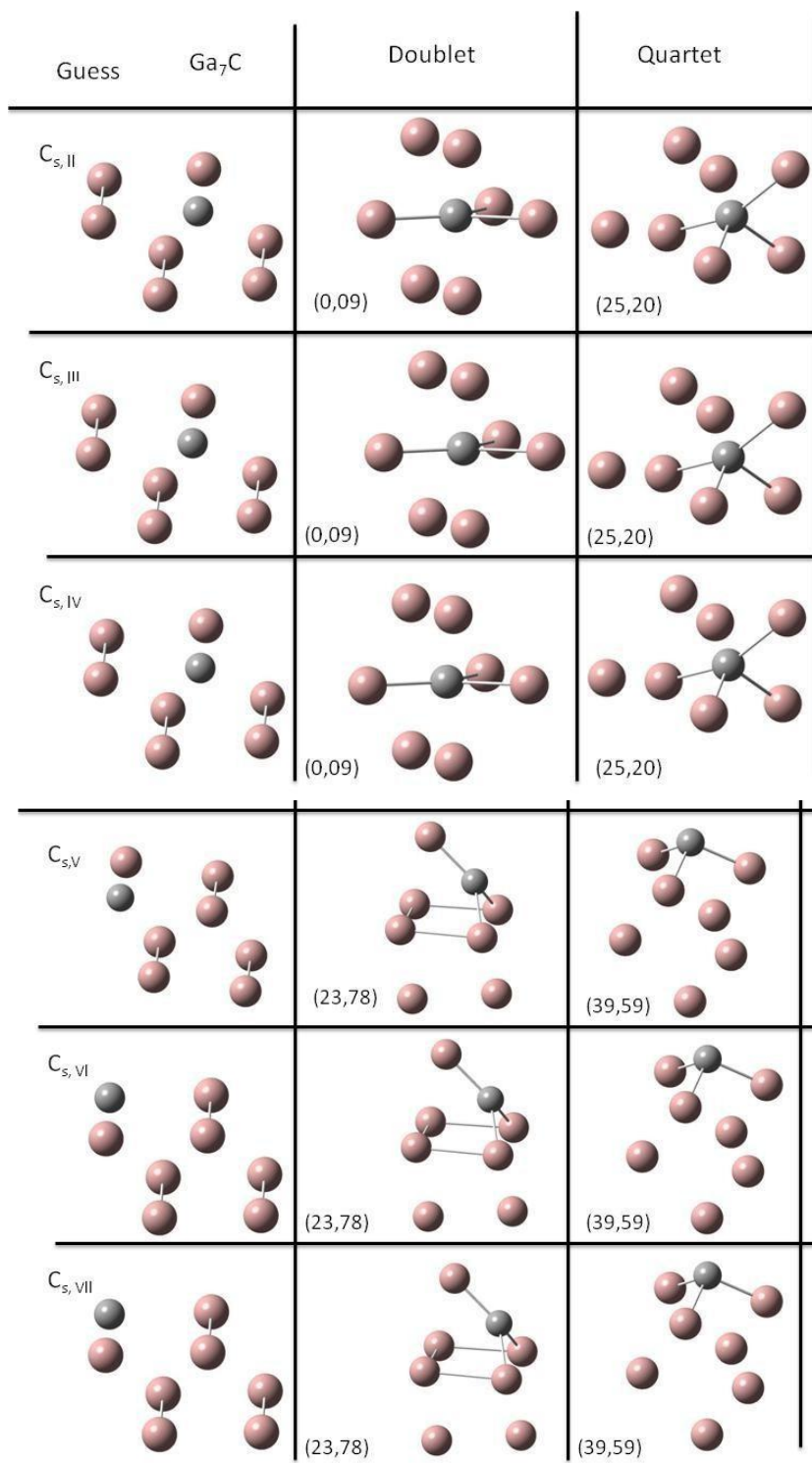
Devido a tendência do átomo de carbono apresentar-se com hibridização sp^3 a partir da molécula de Ga_4C , figura 37. Verifica-se estruturas 3-D para as moléculas com $n=4$, ou seja, os estados fundamentais destas espécies provavelmente terão uma maior probabilidade em se arranjar em três dimensões. Por exemplo, para a molécula Ga_6C se arranjar em uma geometria bidimensional o sistema deve ter um acréscimo de energia em média 12,00 kcal/mol.

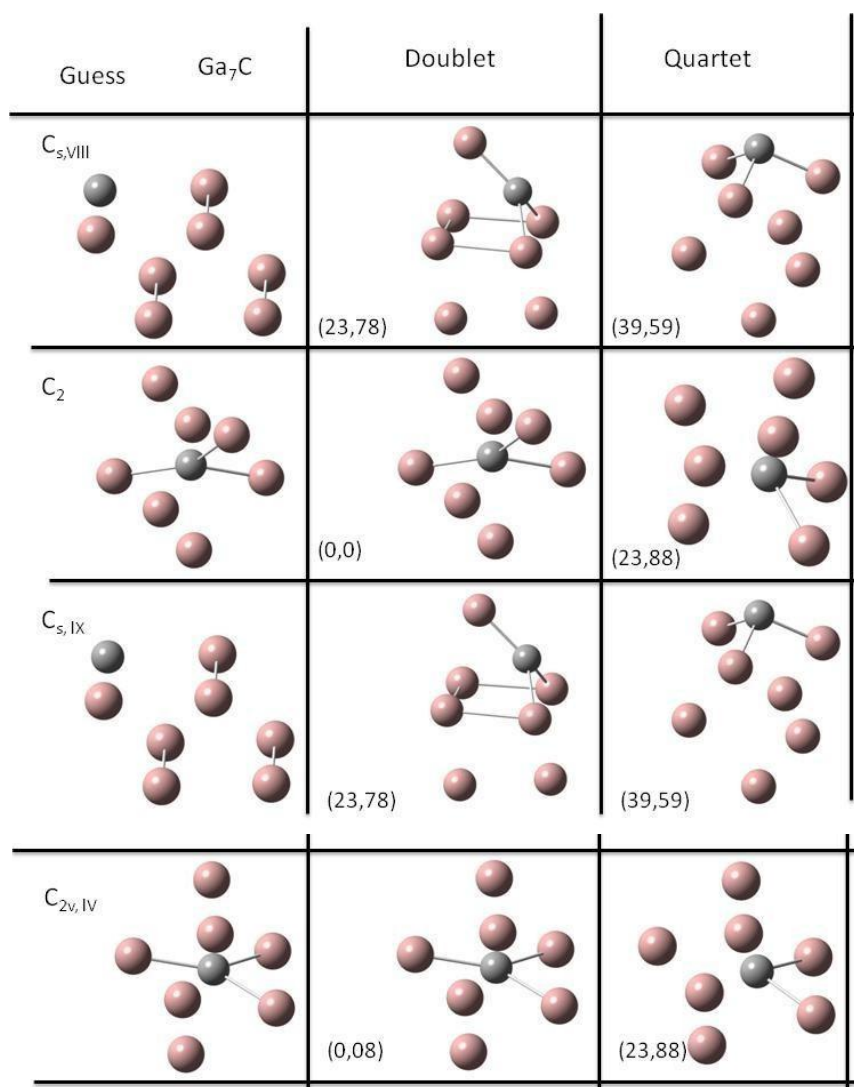
Assim como foi feito para os outros sistemas envolvendo alumínio, carbono e silício para os aglomerados moleculares com mais de 6 átomos, a busca do mínimo global passa a ser realizada também considerando como geometrias iniciais aquelas devido a substituição de um átomo da matriz de um aglomerado atômico por um átomo dopante. Neste caso, realizamos as otimizações dos aglomerados usando o método M06 encontrando na referência bibliográfica(27) para podermos substituir um átomo de gálio por um de carbono.

Figura 41. Molécula de Ga_7C obtida através do método M06/6-311++G(3df,3pd). A energia relativa ao conformero de menor energia em parênteses (em kcal.mol^{-1}). Números com asteriscos representam conformeros com frequência imaginária, e espaços em branco indicam que nessas condições iniciais o sistema não apresentou convergência.

Guess	Ga_7C	Doublet	Quartet
$\text{C}_{1,\text{I}}$ 			(23,91) 
$\text{C}_{1,\text{II}}$ 			(23,03) 
$\text{C}_{1,\text{III}}$ 		(0,06) 	(22,58) 
$\text{C}_{1,\text{IV}}$ 		(0,07) 	(22,57) 
$\text{C}_{1,\text{V}}$ 		(0,08) 	(24,35) 
$\text{C}_{1,\text{VI}}$ 		(0,07) 	(22,17) 







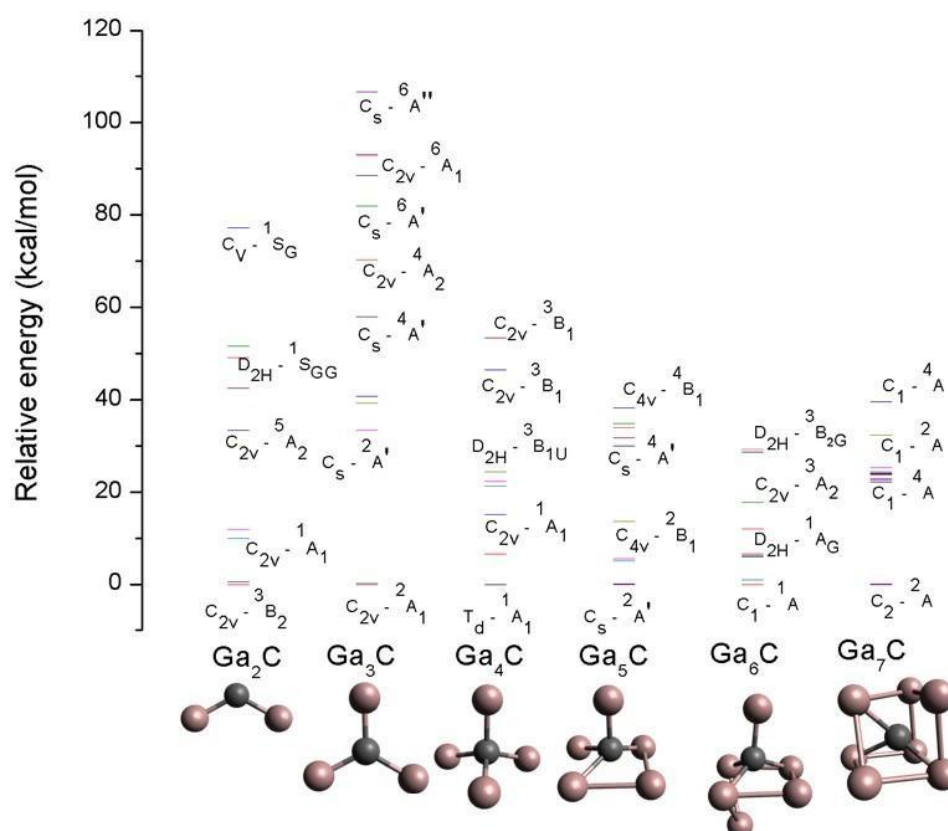
Fonte: Produção do próprio autor.

No caso da molécula de Ga₇C, figura 41, além de realizarmos a substituição de um átomo de gálio por um átomo de carbono, efetuou-se a simetrização da geometria considerando um critério de simetria rudimentar, a fim de se permitir uma maior flexibilização/mobilização dos átomos. Dessa forma obteve-se geometrias iniciais com simetrias C₂, C_{2v} e C_s. As geometrias iniciais que partiram da substituição se aproximaram do mínimo global, sendo que foram encontrados confôrmeros que, apesar de possuírem baixa multiplicidade de spin, se encontram bem acima do estado fundamental (23,78 kcal/mol). Dessa forma, verifica-se que a baixa multiplicidade de spin não é um critério suficiente para garantir um confôrmero de baixa energia. Ainda assim, de maneira geral, os confôrmeros de Ga₇C com spin quarteto apresentam energias ainda mais elevadas, na faixa de 22-40 kcal/mol. Vale salientar que a superfície de potencial das moléculas de Ga₃C, Ga₅C, Ga₆C e Ga₇C apresentaram o mesmo comportamento na região de mínimo global tornando a caracterização complexa e com um vasto número de confôrmeros possíveis.

No entanto, verifica-se que muitas dessas convergem para um conjunto pequeno de confôrmeros. No caso de Ga_7C d spin duplete, temos além do estado fundamental, confôrmeros a 23.78 kcal/mol, 24,09 e 32,27 kcal/mol.

Na figura a seguir, encontram-se um gráfico de energia relativa dos vários confôrmeros encontrados para todas as espécies Ga_nC ($n=1-7$), considerando as possíveis simetrias e multiplicidades de spin.

Figura 42. Diagrama de energias relativas dos confôrmeros de Al_nSi ($n=1-7$) caracterizados. As figuras abaixo de cada sistema representam a geometria do confôrmero de energia mais baixa.

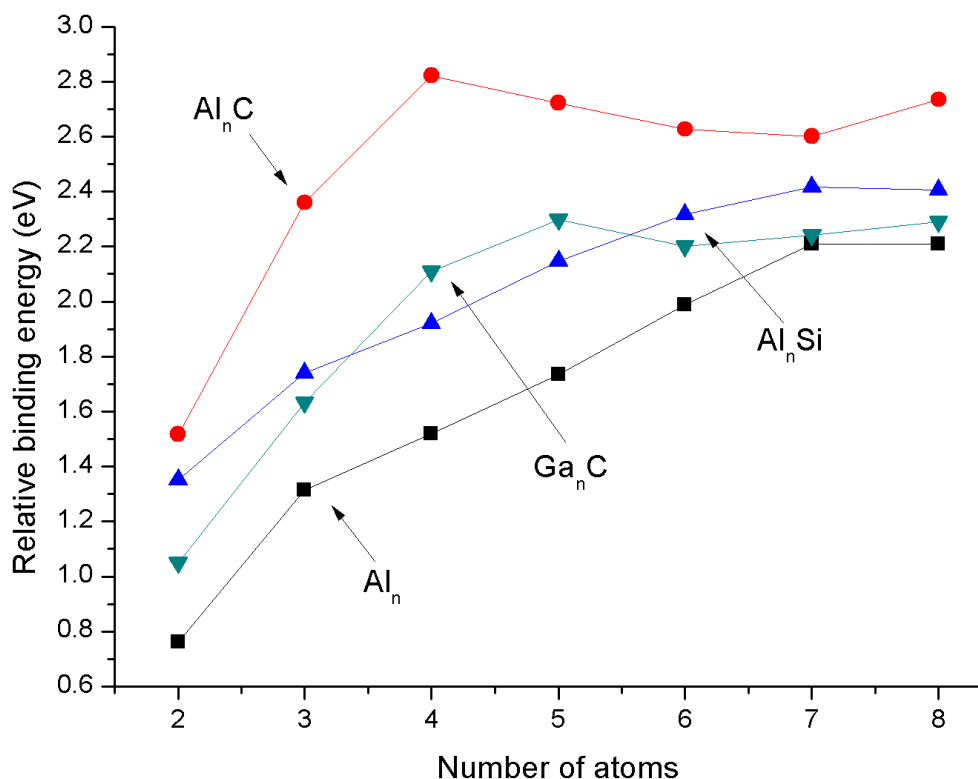


Fonte: Produção do próprio autor.

4.3.2 Energia relativa de ligação

Na figura 43 a seguir, iremos comparar todos os sistemas estudados, com respeito a variação de energia relativa por átomo.

Figura 43. Energia de ligação relativa por átomo dos aglomerados de Al_n , Al_nC , Al_nSi e Ga_nC .



Fonte: Produção do próprio autor.

Pela figura 43, verifica-se que a dopagem do silício no alumínio aumenta a energia de ligação, em relação ao Al_n , sendo que a curva de energia de ligação em relação ao tamanho do átomo mantém o mesmo comportamento, devido a proximidade entre as configurações eletrônicas do silício e do alumínio, onde o orbital π formado durante a ligação química resulta em um acréscimo na energia de ligação. Comparando o Al_nC e Ga_nC é visível que ambos os *microclusters* apresentam um comportamento similar da energia relativa de ligação para os aglomerados menores, porém mais acentuado no alumínio por realizar ligações químicas mais fortes que o gálio.

4.4.3. Energia de excitação

O efeito de dopagem nos aglomerados moleculares formados por átomos das famílias 3A (alumínio e gálio) por átomos da família 4A (carbono e silício), foi estudado através de cálculos TD-DFT a fim de se obter as primeiras energias de excitação destes sistemas.

Tabela 10. Parâmetros do TD-DFT para o primeiro estado excitado de todos os aglomerados moleculares estudados, usando a metodologia M06/6-311++(3df,3pd). A última coluna mostra a diferença de energias entre os orbitais HOMO-LUMO para comparação.

N (número de átomos)	Aglomerado	λ (nm)	TDDFT (eV)	% (contribuição dos orbitais)	Orbitais	HOMO-LUMO (eV)
2	AlC	466	2,66	65	HOMO-2 - LUMO+1	3,61
	GaC	376	3,3	49	HOMO - LUMO+5	3,45
	AlSi	542	2,28	86	HOMO - LUMO+3	2,54
	Al ₂	10884	0,11	49	HOMO-1 - LUMO+5	1,40
3	Al ₂ C	3992	0,31	97	HOMO - LUMO	2,31
	Ga ₂ C	48068	0,03	100	HOMO - LUMO	1,96
	Al ₂ Si	3384	0,36	100	HOMO-1 - LUMO	1,79
	Al ₃	3952	0,31	100	HOMO-LUMO	1,73
4	Al ₃ C	1415	0,07	99	HOMO-2 - LUMO	1,34
	Ga ₃ C	9068	0,14	100	HOMO - LUMO	1,48
	Al ₃ Si	3614	0,34	99	HOMO - LUMO	1,82
	Al ₄	3354	0,04	99	HOMO-1 - LUMO	1,51
5	Al ₄ C	737	1,68	18	HOMO-1 - LUMO+1	3,23
	Ga ₄ C	663	1,87	48	HOMO - LUMO	3,20
	Al ₄ Si	2371	0,52	51	HOMO - LUMO	1,96
	Al ₅	2215	0,56	94	HOMO-1 - LUMO	1,64
6	Al ₅ C	1772	0,70	98	HOMO - LUMO+1	1,74
	Ga ₅ C	1357	0,91	100	HOMO-1 - LUMO	1,40
	Al ₅ Si	1973	0,62	97	HOMO - LUMO	1,78

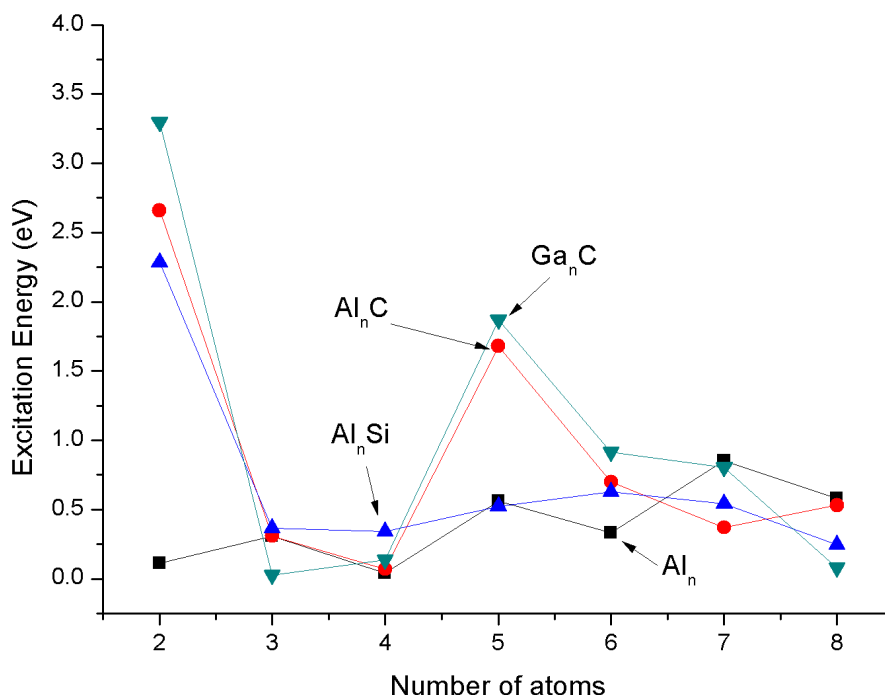
						87
	Al ₆	3783	0,33	100	HOMO-1 LUMO	1,61
7	Al ₆ C	3324	0,37	57	HOMO - LUMO	2,15
	Ga ₆ C	1543	0,80	50	HOMO - LUMO	2,04
	Al ₆ Si	2296	0,54	48	HOMO - LUMO	2,02
	Al ₇	854	0,85	95	HOMO - LUMO+1	1,68
8	Al ₇ C	2327	0,53	99	HOMO - LUMO	1,56
	Ga ₇ C	15601	0,08	100	HOMO - LUMO	1,20
	Al ₇ Si	5050	0,24	99	HOMO - LUMO	1,38
	Al ₈	2119	0,58	60	HOMO-1 - LUMO+1	1,63

Fonte: Produção do próprio autor.

Pela Tabela 10, verifica-se uma tendência de aumento na contribuição dos orbitais HOMO-LUMO como os principais na transição eletrônica conforme os *microclusters* crescem devido a adição de átomos de alumínio ou gálio. Esses orbitais são essencialmente formados pelos átomos de alumínio/gálio, logo os orbitais moleculares envolvendo o átomo dopante deixa de influenciar na energia de excitação quando $n=7$. A participação dos orbitais moleculares oriundos da combinação dos orbitais atômicos dos átomos do sistema (alumínio/gálio) com o dopante (carbono/silício) para os aglomerados pequenos, especialmente para a maioria dos aglomerados com $n \leq 4$.

Na figura 44, a seguir encontra-se um gráfico de energia de excitação pelo número de átomos no *microcluster*.

Figura 44. Primeira energia de excitação independente da força do oscilador, dos *microclusters* da família 3A dopados com um elemento da família 4^a, obtidos através do método TD-M06/6-311++(3df,3pd).

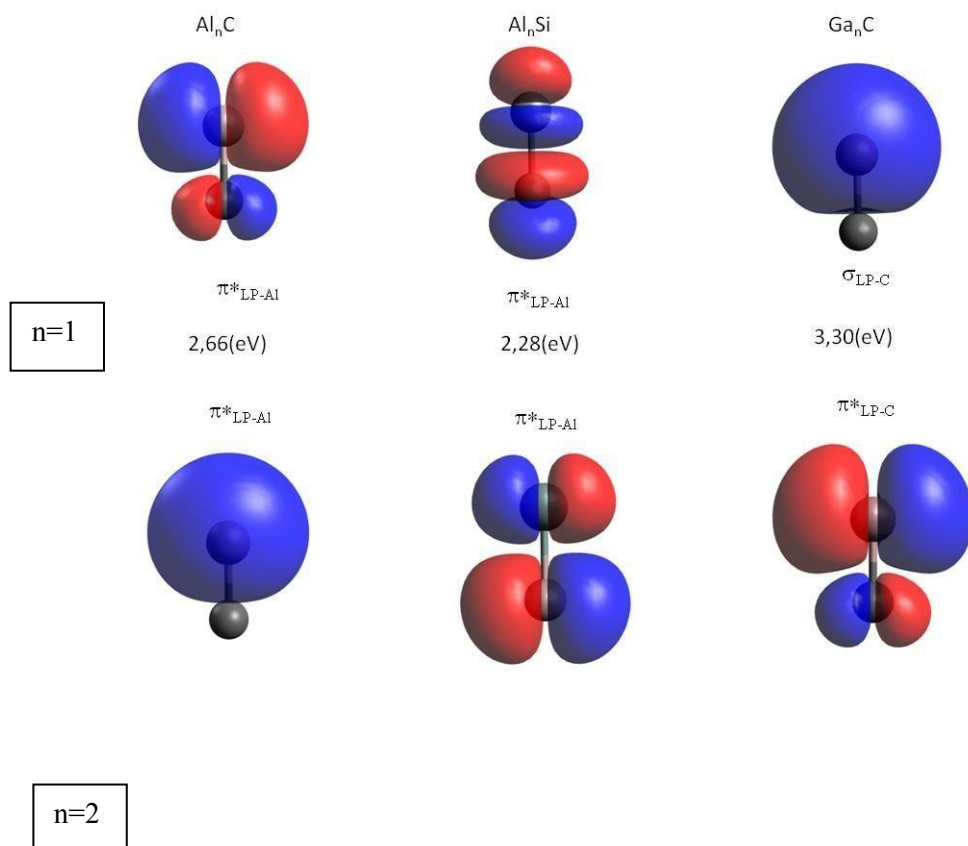


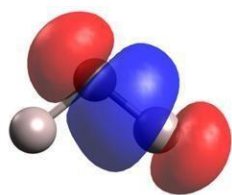
Fonte: Produção do próprio autor.

Como já foi discutido anteriormente, a energia de excitação do aglomerado molecular de alumínio apresenta variações crescentes em sua energia de acordo com a paridade do aglomerado, para números pares a energia de excitação é menor quando comparado aos aglomerados de número ímpar, sendo que na média, o comportamento da curva de energia de excitação é de crescimento. Quando se dopa o alumínio com um átomo de silício nota-se uma estabilização nessa variação de energia de acordo com paridade do aglomerado, esta constância na energia de excitação ocorre devido a configuração eletrônica do átomo de silício, que contém um elétron a mais que a do alumínio. O orbital π formado na ligação contém um elétron a mais e encontra-se disponível para sofrer excitação, ao contrário do alumínio puro, onde um elétron do orbital σ que é excitado. Já ao doparmos o alumínio com um átomo de carbono, este efeito de estabilização é sobreposto a uma modificação maior causada pelo átomo de carbono na energia de ligação do sistema. Nos aglomerados menores, com até 5 átomos, ocorrem grandes variações na energia de excitação, que refletem na variação no número de coordenação do carbono, relacionado a mudança na hibridização de seus orbitais atômicos, logo de quais elétrons estão disponíveis para a excitação eletrônica. Quando o carbono satura o número de ligações permitidas, a variação da energia se encontra de acordo com a paridade como pode-se observar no fim da curva, com comportamento similar ao alumínio puro. Por fim, ao dopar o gálio com um átomo de carbono observa-se uma similaridade com o comportamento da energia de excitação dos aglomerados de Al_nC .

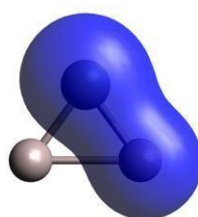
Seguindo a metodologia de estudo dos *microclusters*, a seguir encontram-se as figuras relacionadas aos orbitais de maior contribuição na transição eletrônica.

Figura 45. Orbitais moleculares que participam da transição eletrônica dos aglomerados moleculares obtidos através do método M06/TD-DFT/6-311+G(3df,3pd). Em cada conjunto, as primeiras e segundas linhas representam, respectivamente, os orbitais ocupados e virtuais mais importantes de cada transição eletrônica.

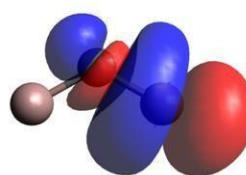


 σ_{LP-C}

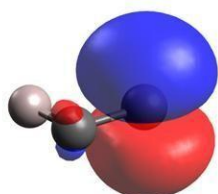
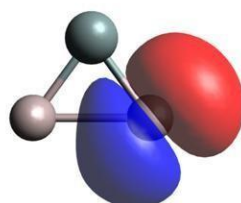
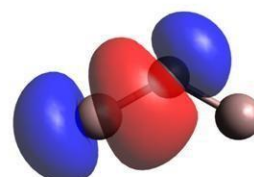
0,31(eV)

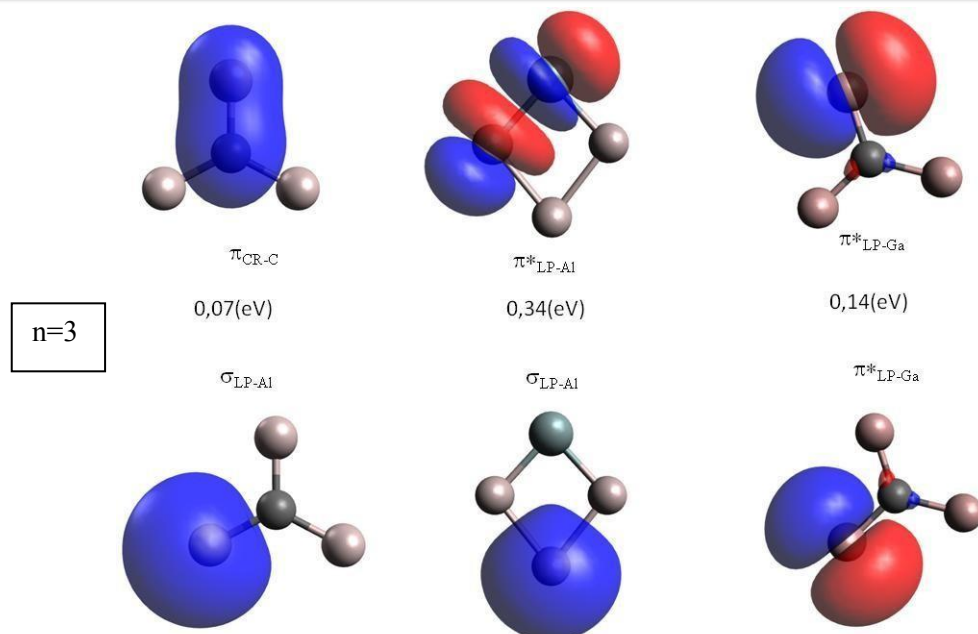
 π_{LP-Si}

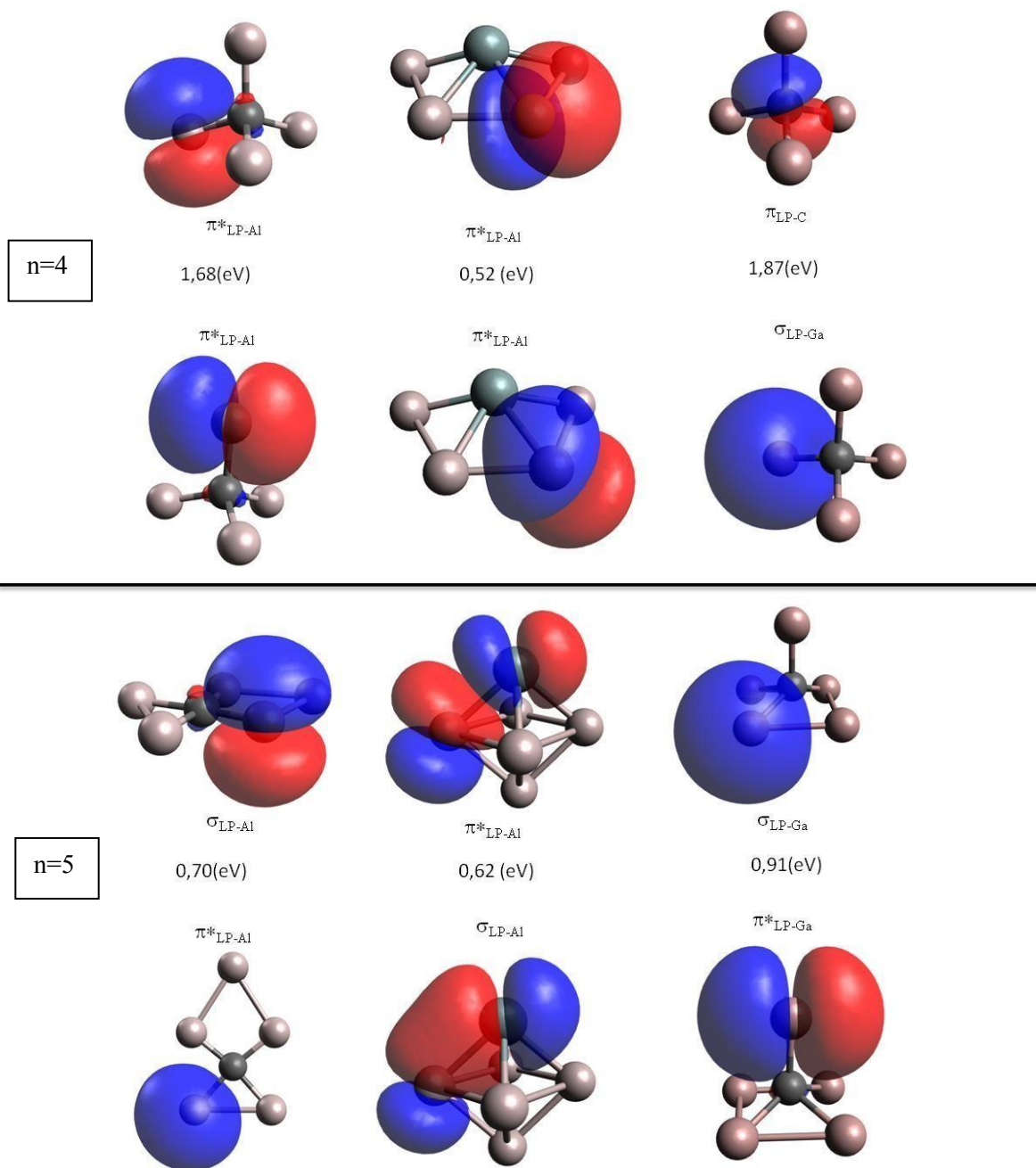
0,36(eV)

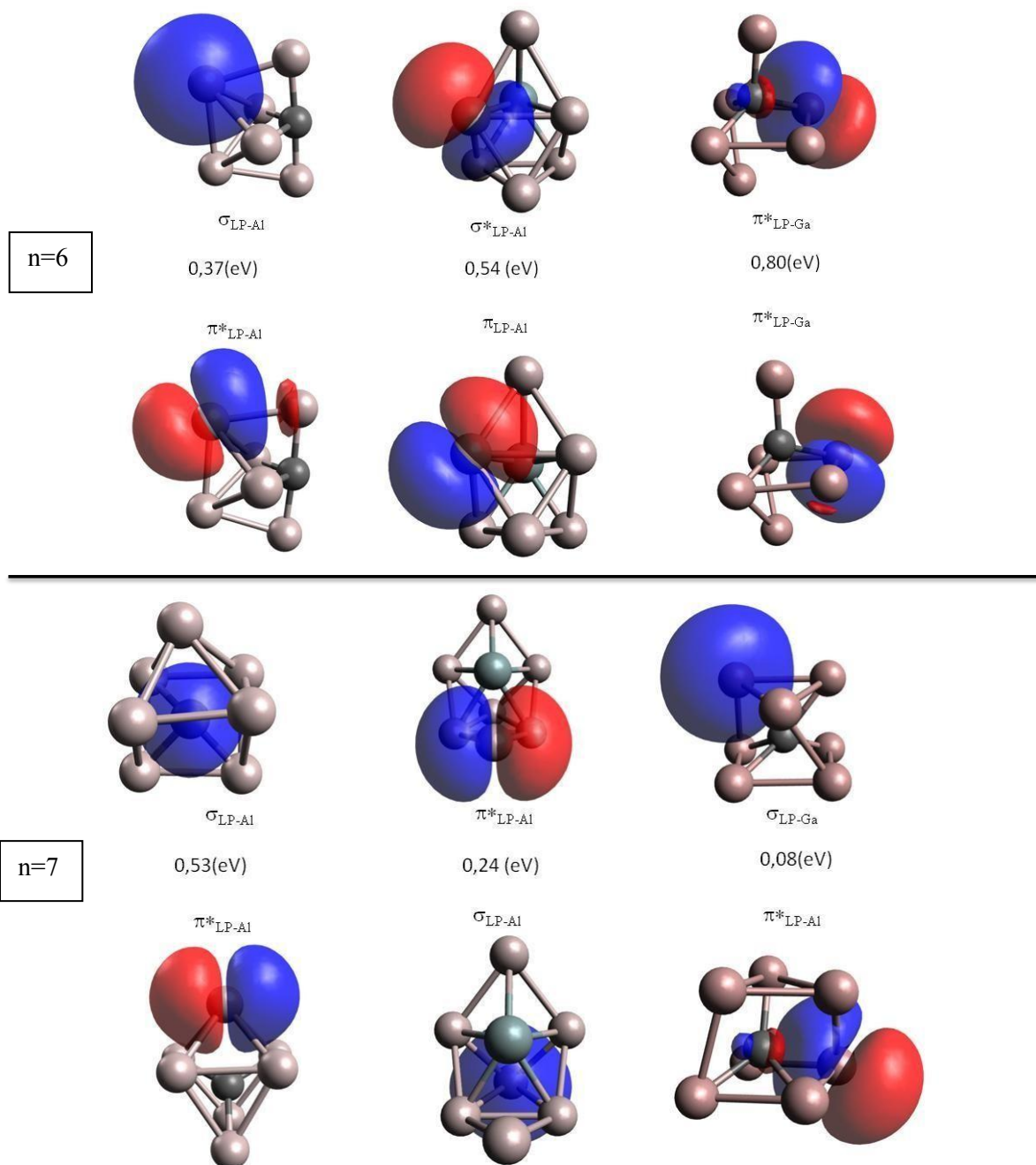
 π^*_{LP-C}

0,03(eV)

 π^*_{LP-Al}  π^*_{LP-Al}  σ_{LP-Ga}







Fonte: Produção do próprio autor.

Analisando todos os orbitais dos *microclusters*, nota-se que quando o aglomerado molecular possui $n=2$ há a participação do orbital molecular pertencente ao dopante nos 3 sistemas, porém apenas no Ga_nC o orbital molecular relacionado ao dopante participa novamente na transição quando $n=4$. Por fim a partir dos aglomerados moleculares maiores as transições ocorrem nos orbitais moleculares do átomo dopado, envolvendo orbitais do tipo σ e π destes átomos (alumínio/gálio).

5 Conclusões

Neste trabalho foram realizados cálculos de energia eletrônica altamente correlacionados para as moléculas diatômicas AlC e GaC, onde verificamos que as curvas de potenciais CASSCF obtidas apresentam um comportamento qualitativamente correto quando utiliza-se orbitais médios que não incluem os estados que sofrem cruzamentos

evitados ($E^4\Pi$). Também, é necessário adicionar ao espaço ativo, orbitais virtuais referentes a um nível de energia superior ao ocupado pelos metais, $(n+1)s^0(n+1)p^0$, permitindo uma flexibilização da função de onda CASSCF, possibilitando o cálculo de constantes moleculares quantitativamente corretas usando o método MRCI.

A caracterização dos estados eletrônicos da molécula de AlC com a metodologia desenvolvida é capaz de caracterizar moléculas de caráter iônico/covalente, onde a validade desta metodologia foi verificada com a molécula diatômica de GaC. Com curva de potencial eletrônico em mãos, foram efetuados cálculos dos coeficientes de Einstein das transições radiativas e o tempo de vida dos estados excitados das moléculas de AlC e GaC.

Na curva de potencial eletrônico observou a diferença na força de ligação entre os átomos de alumínio e gálio, onde o átomo de alumínio faz ligações químicas mais fortes que o átomo de gálio. As curvas de potencial eletrônico revelam que os estados excitados

da espécie GaC são energeticamente mais altos que os estados do AlC, apesar da energia de dissociação do estado fundamental de ambos serem comparáveis ($D_0 \approx 24\,000\text{ cm}^{-1}$). Isto indica que a substituição do metal por elementos mais pesados (índio e tálio) levaria a um conjunto de estados excitados repulsivos correlacionados ao primeiro canal. Por meio da curva de momento de dipolo verificou-se a mudança de caráter iônico/covalente para ambas as moléculas no estado fundamental, assim como a dissociação dos átomos no

limite assintótico em espécies neutras.

Os aglomerados Al_nC , Al_nSi e Ga_nC , ($n = 1-7$), foram caracterizados utilizando uma aproximação *Hm-GGA* da teoria do funcional densidade (M06) com o conjunto de funções de base 6-311++G(3df,3pd), onde se buscou as conformações de mínimo de energia global, realizando otimizações de geometria a partir de diversas geometrias iniciais, levando em consideração as possíveis simetrias espaciais distintas, assim como diferentes multiplicidades de spin.

Para os aglomerados maiores, $n > 5$, além da busca pelo o mínimo global a partir da adição de um átomo de carbono nos aglomerados $Al_{n-1}C$, $Al_{n-1}Si$ e $Ga_{n-1}C$, também foi realizada a otimização de geometrias partindo da substituição de um átomo de carbono / silício em aglomerados de alumínio / gálio puros.

Verificou-se que os aglomerados menores, com até 5 átomos, apresentam confôrmeros de alta simetria, enquanto que os maiores, entre 5 e 8 átomos, apresentam baixa simetria nos confôrmeros de mais baixa energia. Isso está relacionado a coordenação do átomo de carbono com os átomos de alumínio e gálio, sendo que nos sistemas maiores, onde o número de ligações do carbono é maior que 4, uma estrutura de átomos de alumínio ou gálio começa a ser formada ao redor do átomo de carbono, e em aglomerados suficientemente grandes, o carbono é completamente englobado por uma gaiola de átomos de alumínio / gálio. A dopagem com o átomo de silício não ocasiona o mesmo comportamento no arranjo molecular, devido ao raio atômico, eletronegatividade e valência serem muito próximas do átomo de alumínio. Portanto, nestes sistemas de Al_nC e Al_nSi as regras de solução sólida de Hume-Rothery são válidas. Posteriormente, utilizando o método TD-DFT, foram calculadas as energias de excitação dos confôrmeros de energia mais baixa, onde se comparou os efeitos de dopagem do carbono e do silício. Verificou-se que os sistemas dopados apresentam variações na energia de excitação muito maiores que nos aglomerados puros de alumínio, principalmente nos sistemas com poucos átomos. No entanto, ambos os aglomerados de alumínio puro quanto os dopados apresentam convergência para energias de excitação para um valor de aproximadamente 0,5 eV nessa faixa de algumas unidades de átomos. Já no sistema dopado com silício, verificou-se uma estabilização na energia de excitação do alumínio puro. Por fim, nota-se um aumento na estabilização do *microcluster* de alumínio quando dopado tanto com carbono quanto com silício, apresentando oscilações da energia quando dopado com carbono devido a coordenação deste.

De forma geral, verificou-se que os aglomerados moleculares dopados (Al_nC , Al_nSi , $n = 1 - 7$) são mais estáveis que os aglomerados atômicos Al_{n+1} , tornando termodinamicamente viável a obtenção destes em laboratórios. A dopagem também influencia as propriedades magnéticas dos aglomerados, sendo que a multiplicidade de spin do estado fundamental nos aglomerados moleculares Al_nC e Al_nSi varia entre singlete e tripleto enquanto que no aglomerado atômico de Al_{n+1} , varia entre duplete para tripleto, logo a dopagem tende a tornar o aglomerado atômico mais paramagnético, ou seja, menos sensíveis a campos magnéticos. Além disso, nota-se uma diminuição da energia entre o último orbital ocupado e o primeiro orbital não ocupado nos aglomerados maiores ($n > 5$). Por conta da maior estabilidade e menor energia de excitação, torna possível a aplicação destes na construção de dispositivos eletrônicos como semicondutores de escala nanométrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DIEDERICH, T., DÖPPNER, T., FENNEL, T., TIGGESBÄUMKER, J. & MEIWES-BROER, K.-H. **Shell structure of magnesium and other divalent metal clusters.** Phys. Rev. A. 72, 023203 (2005).
2. THOMA, A., CASPARY, N., WURFEL, B. E. & BONDYBEY, V. E. **Visible absorption and fluorescence of AlC, $B^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$, in solid argon.** J. Chem. Phys. 98, 8458 (1993).
3. BRAZIER, C. R. & TANDOC, M. A. **The electronic emission spectrum of aluminum carbide.** J. Mol. Spectrosc. 258, 42–49 (2009).
4. BRAZIER, C. R. **First gas phase spectrum of the aluminum carbide molecule: The $B^4\Sigma^- - X^4\Sigma^-$ system.** J. Chem. Phys. 98, 2790 (1993).
5. BAUSCHLICHER, C. W., LANGHOFF, S. R. & PETTERSSON, L. G. M. **The computed spectrum of AlC.** J. Chem. Phys. 89, 5747 (1988).
6. GUTSEV, G. L., JENA, P. & BARTLETT, R. J. **Structure and stability of the AlX and AlX^{sup -} species.** J. Chem. Phys. 110, 2928 (1999).
7. TZELI, D. & MAVRIDIS, A. **First-Principles Investigation of the Boron and Aluminum Carbides BC and AlC and Their Anions BC⁻ and AlC⁻.** J. Phys. Chem. A. 105, 1175–1184 (2001).
8. LARGO, A., REDONDO, P. & BARRIENTOS, C. **Theoretical Study of AlC_n, AlC_n⁺, and AlC_n⁻ (n = 1–7) Clusters.** J. Phys. Chem. A. 106, 4217–4225 (2002).
9. BOLDYREV, A. I., SIMONS, J., LI, X., CHEN, W. & WANG, L.-S. **Combined photoelectron spectroscopy and ab initio study of the hypermetallic Al[sub 3]C molecule.** J. Chem. Phys. 110, 8980 (1999).

10. LI, X., WANG, L.-S., BOLDYREV, A. I. & SIMONS, J. **Tetracoordinated Planar Carbon in the Al_4C^- Anion. A Combined Photoelectron Spectroscopy and ab Initio Study.** *J. Am. Chem. Soc.* 121, 6033–6038 (1999).
11. BOLDYREV, A. I., SIMONS, J., LI, X. & WANG, L.-S. **The electronic structure and chemical bonding of hypermetallic Al_5C by ab initio calculations and anion photoelectron spectroscopy.** *J. Chem. Phys.* 111, 4993 (1999).
12. LESKIW, B. D. & CASTLEMAN, A. W. **The interplay between the electronic structure and reactivity of aluminum clusters: model systems as building blocks for cluster assembled materials.** *Chem. Phys. Lett.* 316, 31–36 (2000).
13. ASHMAN, C., KHANNA, S. . & PEDERSON, M. . **Reactivity of Al_nC clusters with oxygen: search for new magic clusters.** *Chem. Phys. Lett.* 324, 137–142 (2000).
14. ZHAO, J. *ET AL.* **Mass spectrometric and first principles study of Al_nC^- clusters.** *Solid State Commun.* 122, 543–547 (2002).
15. ZUBAREV, D. Y. & BOLDYREV, A. I. **Appraisal of the performance of nonhybrid density functional methods in characterization of the Al_4C molecule.** *J. Chem. Phys.* 122, 144322 (2005).
16. WERNER, H.-J. & KNOWLES, P. J. **A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence.** *J. Chem. Phys.* 82, 5053 (1985).
17. KNOWLES, P. J. & WERNER, H.-J. **An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions.** *Chem. Phys. Lett.* 115, 259–267 (1985).
18. WERNER, H.-J. & KNOWLES, P. J. **An efficient internally contracted multiconfiguration– reference configuration interaction method.** *J. Chem. Phys.* 89, 5803 (1988).
19. KNOWLES, P. J. & WERNER, H.-J. **An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations.** *Chem. Phys. Lett.* 145, 514– 522 (1988).
20. WERNER, H.-J., KNOWLES, P. J., KNIZIA, G., MANBY, F. R. & SCHÜTZ, M. **Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package.** *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2, 242–253 (2012).
21. ZEMKE, W. T. & STWALLEY, W. C. **Intensity program.** *QCPE Bull* 4, 79 (1981).
22. ZHAO, Y. & TRUHLAR, D. G. **The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06- class functionals and 12 other function.** *Theor. Chem. Acc.* 120, 215– 241 (2008).

23. HOHENBERG, P. **Inhomogeneous Electron Gas**. Phys. Rev. 136, B864–B871 (1964).
24. BAUERNSCHMITT, R. & AHLRICHS, R. **Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory**. Chem. Phys. Lett. 256, 454–464 (1996).
25. STRATMANN, R. E., SCUSERIA, G. E. & FRISCH, M. J. **An efficient implementation of time- dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules**. J. Chem. Phys. 109, 8218 (1998).
26. FRISCH, M. J. *ET AL.* **Gaussian 09 Revision D.01**.
27. SONG, B. & CAO, P. **Evolution of the geometrical and electronic structures of Ga_n(n=2-26) clusters: a density-functional theory study**. J. Chem. Phys. 123, 144312 (2005)
28. KNOWLES, P. J. & WERNER, H.-J. **An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations**. Chem. Phys. Lett. 145, 514–522 (1988).
29. WERNER, H.-J. & KNOWLES, P. J. **An efficient internally contracted multiconfiguration– reference configuration interaction method**. J. Chem. Phys. 89, 5803 (1988).
30. DUNNING T.H., J., PETERSON, K. A. & WILSON, A. K. **Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited**. J. Chem. Phys. 114, 9244–9253 (2001).
31. BELLARY, V. P., BALASUBRAMANIAN, T. K. & SHETTY, B. J. **On the Wigner-Witmer correlation rules for a homonuclear diatomic molecule with the like atoms in identical atomic states**. Pramana - J. Phys. 51, 445–452 (1998).